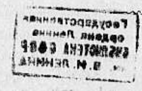
О СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ.

Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Цѣна 1 р. 50 к., перес. за 3 фунта.



САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе Товарищества «Общественная Польза».

1865.

Одобрено къ печати физикоматематическимъ факультетомъ Императорскаго С.-Петербургскаго Университета. 1-го декабря 1864 года.

Исправляющій должность декана *А. Савичъ.*

Типографія Товарищества «Общественная Польза».

Неопредѣленныя химическія соединенія изучены весьма мало, сравнительно съ тѣмъ важнымъ значеніемъ, какое они имѣютъ въ ряду сложныхъ тѣлъ. Сходство первыхъ съ опредѣленными химическими соединеніями несомнѣнно изъ перемѣны въ свойствахъ, происходящей при образованіи тѣхъ и другихъ, даже въ парообразномъ состояніи. Многіе точные законы уже извѣстны относительно такъ называемыхъ опредѣленныхъ соединеній и есть поводы думать, что основной законъ паевъ, проявляющійся не только въ моментъ образованія новыхъ опредѣленныхъ соединеній, но имѣющій свое значеніе и для состоянія химическаго равновѣсія, что этотъ законъ принимаетъ участіе и въ образованіи даже такихъ характерныхъ неопредѣленныхъ соединеній, какъ растворы. Однимъ изъ главныхъ поводовъ къ тому служитъ давно высказанное мнѣніе, что при образованіи растворовъ наибольшее измѣненіе въ свойствахъ происходитъ при пайномъ отношеніи между количествами веществъ, составляющихъ растворъ. Изслѣдованія преимущественно относились къ измѣненію объемовъ, происходящему при образованіи растворовъ. Юръ, Рудбергъ и Коппъ, особенно содѣйствовали утвержденію этого мнѣнія въ наукѣ. Еслибъ это мнѣніе, о совпаденіи наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ, было доказано, то это совпаденіе могло бы послужить основаніемъ для изученія законовъ образованія неопредѣленныхъ химическихъ соединеній. Между тѣмъ справедливость этого мнѣнія нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно изъ изслѣдованій этого рода не выдерживаетъ критики или по неполнотѣ данныхъ, или по отсутствію указаній на методы наблюденія, или по малой степени точности наблюденій. Есть даже такія изслѣдованія, какъ Бино надъ растворомъ воды и сѣрной кислоты, которыя прямо отвергаютъ справедливость мнѣнія о совпаденіи наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ. Первая цѣль предлагаемой работы есть собраніе фактовъ, которые могли бы служить для положительнаго или отрицательнаго отвѣта на разсматриваемый вопросъ. Для этой цѣли выбранъ былъ на первый разъ растворъ — воды и спирта.

Въ первой главѣ разсмотрѣны и оцѣнены результаты предшествующихъ изслѣдованій объ этомъ предметѣ.

Во второй главѣ описаны методы, употребленные для опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ растворовъ, потому что опредѣленіе величины сжатія производится посредствомъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ.

Въ третьей главѣ изложено описаніе пріемовъ полученія и результатовъ изслѣдованія надъ удѣльнымъ вѣсомъ безводнаго спирта.

Въ четвертой главѣ приведены результаты изслѣдованія надъ растворами воды и спирта приблизительно такого состава, которому соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе.

Этимъ собственно и кончается запасъ тѣхъ свѣдѣній, которые были необходимы для рѣшенія вопроса о наибольшемъ сжатіи, происходящемъ при раствореніи спирта и воды другъ въ другѣ. Достиженіе результатовъ двухъ послѣднихъ главъ стоило мнѣ долгаго труда; но я рѣшился продолжать изслѣдованія и для растворовъ, содержащихъ мало воды, потому что свѣдѣнія о всѣхъ такихъ растворахъ казались мнѣ мало надежными, работа же съ ними не представляла никакихъ новыхъ затрудненій. Пятая глава содержитъ результаты изслѣдованій, предпринятыхъ съ этою цѣлію.

Изслѣдованіе надъ растворами около наибольшаго сжатія, я производилъ при температурахъ отъ -15° до $+50^\circ$; но когда сталъ приводить въ порядокъ и сличать результаты, то замѣтилъ, что для

температуръ ниже 0° и выше 30° результаты имѣютъ значительную погрѣшность, какая не свойственна наблюденіямъ для температуръ отъ 0° до 30°. Эта значительная погрѣшность происходитъ конечно отъ непостоянства ванны при низкихъ температурахъ, а при высокихъ отъ незначительности величины сжатія. Замѣченныя мною погрѣшности заставили оставить въ сторонѣ результаты отъ — 15° до 0° и отъ 30° до 50°, хотя эти результаты и не противорѣчили выводу, сдѣланному для температуръ отъ — 15° до 0°. При этомъ я руководствовался тѣмъ соображеніемъ, что только тѣ результаты и могутъ говорить въ пользу или противу отыскиваемаго совпаденія, которыхъ погрѣшность доведена до столь малой величины, какая была только возможна при средствахъ наблюденія, бывшихъ въ моемъ распоряженіи. Если позволятъ обстоятельства, я постараюсь достичь уменьшенія погрѣшности для низкихъ и высокихъ температуръ, если не для растворовъ воды и спирта, то для другихъ, къ изслѣдованію которыхъ уже многое приготовлено.

Въ предлагаемомъ теперь изслѣдованіи я стараюсь избѣжать всякихъ теоретическихъ соображеній о природѣ растворовъ, по недостатку возможно точныхъ данныхъ, предѣлъ погрѣшности которыхъ былъ бы извѣстенъ. Считаю, впрочемъ, не лишнимъ замѣтить, что разсмотрѣніе совокупности нынѣ извѣстныхъ фактовъ, относящихся къ неопредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ, приводитъ меня къ убѣжденію о томъ, что опредѣленныя химическія соединенія составляютъ только частный случай неопредѣленныхъ химическихъ соединеній, что болѣе полное изученіе послѣднихъ отразится въ теоретическихъ воззрѣніяхъ на всю совокупность химическихъ свѣдѣній. Собраніе матеріаловъ, нужныхъ для рѣшенія вопроса о неопредѣленныхъ соединеніяхъ, составляетъ задачу моихъ работъ, которыхъ первый примѣръ и предлагаю въ этомъ сочиненіи.

Оставляя пока въ сторонѣ теоретическую часть, я обратилъ въ настоящее время главное вниманіе на усовершенствованіе способовъ изслѣдованія и на оцѣнку данныхъ опыта. Это составляетъ одну изъ цѣлей, которыя имѣлись въ виду при составленіи отчета о моемъ трудѣ. Если мои замѣчанія, сдѣланныя въ этомъ отношеніи, внушатъ кому нибудь мысли о пріемахъ болѣе точныхъ, чѣмъ тѣ, которые употреблены мною, то мой трудъ изложенія всѣхъ деталей произведенныхъ опытовъ, будетъ уже вполнѣ вознагражденъ. Такое изложеніе кромѣ того необходимо было и потому, что мои пріемы во многихъ отношеніяхъ отличались отъ пріемовъ моихъ предшественниковъ. Привести всѣ численныя данныя моихъ наблюденій, какъ я сперва предполагалъ, стало невозможнымъ, послѣ того какъ число наблюденій достигло той цифры, какой, признаться, я неожидалъ приступая къ работѣ. Это изложеніе потребовало бы много лишнихъ печатныхъ листовъ, не давши ничего новаго.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

О СЖАТІИ, ПРОИСХОДЯЩЕМЪ ПРИ ОБРАЗОВАНІИ РАСТВОРОВЪ, И ОБЪ ОЦѢНКѢ ДАННЫХЪ ДЛЯ НЕГО.

Прямыя опредѣленія (по сличенію объемовъ до и послѣ смѣшенія) величинъ сжатія, происходящаго при смѣшеніи взаимно растворяющихъ жидкостей, не представляютъ точности, какъ потому что измѣреніе объемовъ сопряжено съ значительными погрѣшностями, сравнительно съ опредѣленіемъ вѣса, такъ особенно потому, что объемы значительно измѣняются отъ малаго измѣненія температуръ. Потому-то, съ тѣхъ поръ какъ на вопросъ о сжатіи обращено было вниманіе, сжатіе опредѣлялось всегда почти косвеннымъ путемъ, чрезъ вычисленіе, изъ наблюдаемыхъ отношеній между удѣльнымъ вѣсомъ и процентнымъ содержаніемъ составныхъ частей.

Если назовемъ:

D — удѣльный вѣсъ одной изъ смѣшивающихся жидкостей, при температурѣ $t°$.

d — удѣльный вѣсъ другой жидкости, при $t°$.

S — уд. вѣсъ ихъ смѣси (при той же температурѣ), содержащей

P — частей по вѣсу первой жидкости и

p — частей по вѣсу второй жидкости (1).

Тогда величина сжатія опредѣляется слѣдующимъ образомъ:

Объемъ первой жидкости до смѣшенія былъ $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, т. е. объемъ до смѣшенія $= \frac{P}{D} + \frac{p}{d}$. Вѣсъ жидкости происходящей послѣ смѣшенія $= P + p$, слѣдовательно объемъ ея послѣ смѣшенія

$$= \frac{P + p}{S}.$$

Сжатіе происшедшее во время смѣшенія, очевидно, равно:

$$\frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S}.$$

Для удобства сравненія, величины сжатія относятъ или къ 100 объемамъ происходящей жидкости, или къ 100 объемамъ жидкости до смѣшенія. Назовемъ сжатіе перваго рода C, а втораго K; изъ выше опредѣленнаго сжатія слѣдуетъ:

$$C : \left(\frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S}\right) = 100 : \frac{P + p}{S};$$

откуда

$$C = 100 \frac{PSd + pSD - dD(P + p)}{(P + p)dD}.$$

Точно также

$$K : \left(\frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S}\right) = 100 : \left(\frac{P}{D} + \frac{p}{d}\right);$$

откуда:

$$K = 100 \frac{PdS + pDS - dD(P + p)}{PdS + pDS}.$$

(1) Предполагая, конечно, что P и p суть абсолютные вѣса, а не вѣса въ воздухѣ и замѣчая, что D, d и S суть удѣльные вѣса при $t°$, отнесенные къ водѣ при наибольшей плотности или при одной какой либо температурѣ.

Обыкновенно вѣсовое отношеніе составныхъ частей выражается процентами (т. е. $P = 100 - p$) одной изъ составныхъ частей, а потому выраженія для C и K при этомъ будутъ слѣдующія:

$$C = pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D} - 100. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{I.}$$

$$K = 100\frac{100\,dS - pdS + pDS - 100\,dD}{100\,dS - pdS + pDS} = 100 - \frac{10000}{pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D}} = 100 - \frac{10000}{100 + C}. \quad . \quad . \quad \text{II.}$$

Для нашей цѣли, то есть для отъисканія отношенія, при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, совершенно одинаково разсматривать ли C или K, потому что въ томъ и другомъ случаѣ наибольшему сжатію соотвѣтствуетъ одно и то же значеніе перемѣнной (p), что видно и изъ формулъ I и II. Дѣйствительно, принимая p за перемѣнную, и считая S какъ функцію p, получимъ:

$$C = pF(p)\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + \frac{100}{D}F(p) - 100$$

$$C' = \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)\left[F(p) + pF'(p)\right] + \frac{100}{D}F'(p).$$

Полагая $C' = 0$ получимъ значеніе p, при которомъ произойдетъ наибольшее сжатіе перваго рода. Для наибольшаго сжатія втораго рода значеніе производной будетъ слѣдующее:

$$K' = \frac{10000\,C'}{(100 + C)^2}.$$

Полагая $K' = 0$, получимъ выраженіе для опредѣленія p, при которомъ произойдетъ наибольшее сжатіе втораго рода. Это уравненіе будетъ:

$$0 = \frac{10000\,C'}{(100 + C)^2} \text{ или } C' = 0.$$

Слѣдовательно, одно и то же значеніе перемѣнной (p) удовлетворяетъ наибольшему значенію сжатія, какъ (C) отнесеннаго къ 100 об. происходящей смѣси, такъ и (K) отнесеннаго къ 100 объемамъ взятыхъ веществъ [1]. Вслѣдствіе этого во всемъ дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ подразумѣвать подъ словомъ сжатіе одно только его значеніе, а именно: принимаемъ первое, т. е. сжатіемъ мы называемъ то число объемовъ, которымъ сумма объемовъ взятыхъ веществъ превышаетъ 100 объемовъ происходящихъ послѣ взаимнаго растворенія веществъ. Напримѣръ сжатіе при 50% вѣса спирта при 15° Ц., = 3,76; это означаетъ, что для полученія 50%-го спирта въ количествѣ 100 объемовъ, должно взять одинаковыя по вѣсу количества безводнаго спирта и воды, а именно такія, чтобы сумма взятыхъ объемовъ была = 103,76 объемамъ.

И такъ сжатія можно вычислить, если даны отношенія между измѣненіемъ процентнаго содержанія которой либо составной части и измѣненіемъ удѣльнаго вѣса смѣси, и если кромѣ того будутъ извѣстны удѣльные вѣса смѣшивающихся жидкостей.

Для полученія какого либо опредѣленнаго вывода, необходимо знать наибольшую погрѣшность, входящую въ величину сжатія, опредѣляемую изъ уравненія I. Такъ, напримѣръ, опредѣляя точку, при которой происходитъ наибольшее сжатіе и желая изслѣдовать совпаденіе ея съ наймымъ отношеніемъ въ количествахъ составныхъ веществъ, мы должны найдти, по способу наименьшихъ квадратовъ, функцію, выражающую вѣроятнѣйшую зависимость сжатія отъ измѣненія (p) состава, а потомъ должны опредѣлить тотъ процентный составъ, при которомъ *вѣроятнѣе* всего происходитъ наибольшее сжатіе. Зная же наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи величинъ сжатія, мы опредѣлимъ предѣлы, между которыми *непремѣнно* находится то отношеніе, при коемъ происходитъ наибольшее сжатіе. Чтобы опредѣлить наибольшую погрѣшность, могущую заключаться въ сжатіи, нужно знать наибольшія погрѣшности, могущія заключаться въ величинахъ p, S, d и D, то есть наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго состава и удѣльныхъ вѣсовъ.

[1] Если дѣло идетъ о другихъ опредѣленныхъ точкахъ въ величинахъ сжатій или объ самой величинѣ сжатія, то необходимо брать уже одно опредѣленное значеніе сжатія. Такъ, напримѣръ, не при одныхъ и тѣхъ же p происходитъ перегибъ въ кривой, выражающей сжатіе.

Назовемъ a (C), a (p), a (S), a (d) и a (D) наибольшія погрѣшности, могущія заключаться въ соотвѣтствующихъ величинахъ, требуется опредѣлить a (C) посредствомъ остальныхъ величинъ въ каждомъ данномъ случаѣ.

Изъ уравненія I ясно, что

$$C + a(C) = \left(S + a(S)\right)\left(p + a(p)\right)\left[\frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)}\right] + \left(S + a(S)\right)\frac{100}{D + a(D)} - 100. \quad . \quad . \quad \text{III.}$$

Такъ какъ погрѣшности a (d) и a (D) гораздо менѣе d и D, то разлагая въ строку и пренебрегая вторыми порядками, получимъ, что

$$\frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)} = \frac{1}{d} - \frac{1}{D} + \frac{a(d)}{d^2} + \frac{a(D)}{D^2}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{IV.}$$

а также:

$$\frac{100}{D + a(D)} = \frac{100}{D} - \frac{100\,a(D)}{D^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{V.}$$

Подставляя, I, IV и V въ III получимъ:

$$pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D} - 100 + a(C) = \left(S + a(S)\right)\left(p + a(p)\right)\left[\frac{1}{d} - \frac{1}{D} + \frac{a(d)}{d^2} + \frac{a(D)}{D^2}\right] +$$
$$+ \left(S + a(S)\right)\left[\frac{100}{D} - \frac{100\,a(D)}{D^2}\right] - 100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами заключающими вторые порядки погрѣшностей и дѣлая сокращенія, получимъ:

$$a(C) = a(S)\left[p\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + \frac{100}{D}\right] + a(d)\frac{S}{d^2}p + a(D)\frac{S}{D^2}\left(p - 100\right) + a(p)S\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right). \quad \text{VI.}$$

Если одна изъ составныхъ частей есть вода, и p выражаетъ процентъ вещества смѣшаннаго съ водою, то D можно принять равнымъ единицѣ и погрѣшность въ D, то есть a (D), можно положить = 0 [1]), тогда

$$a(C) = a(S)\left[p\left(\frac{1}{d} - 1\right) + 100\right] + a(d)\frac{Sp}{d^2} + a(p)S\left(\frac{1}{d} - 1\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{VII.}$$

что и дастъ возможность опредѣлить для каждаго даннаго случая наибольшую погрѣшность сжатія, если извѣстны погрѣшности въ опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ и процентнаго содержанія.

Для опредѣленія наибольшей погрѣшности въ процентномъ составѣ, можно руководствоваться отчасти слѣдующимъ соображеніемъ. Процентъ вещества по вѣсу опредѣляется по-крайней-мѣрѣ изъ 3-хъ взвѣшиваній: 1) пустаго сосуда, 2) сосуда съ одною изъ жидкостей и 3) сосуда съ обѣими жидкостями. Если назовемъ чрезъ P, P_1 и P_2 эти три вѣса, то процентъ

$$p = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}100.$$

Если ошибка взвѣшиванія = a (P), то:

$$p + a(p) = \frac{P_1 + a(P) - \left(P - a(P)\right)}{P_2 - a(P) - \left(P - a(P)\right)}100;$$

откуда опредѣляемъ:

$$a(p) = a(P)\,.\,\frac{200}{P_2 - P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{VIII.}$$

[1] Это было бы вполнѣ справедливо, если бы опредѣлялось сжатіе при температурѣ наибольшей плотности воды, или вообще при той температурѣ, при которой удѣльный вѣсъ воды принятъ за 1.

Необходимо замѣтить, что a(p) будетъ больше этой величины, если вмѣсто a(P) поставимъ чувствительность вѣсовъ, потому что испареніе и притягиваніе влажности измѣняютъ весьма значительно вѣрность взвѣшиванія.

Впрочемъ весь послѣдній членъ VII такъ незначителенъ, что не сдѣлавши большой ошибки, можно принять выраженіе VIII, какъ вѣрное. Во всякомъ случаѣ при этомъ мы съузимъ, а не расширимъ предѣлъ погрѣшности въ сжатіи. Малость четвертаго члена зависитъ отъ незначительности множителя при a (p), который меньше единицы. Въ обыкновенныхъ опредѣленіяхъ, когда $P_2 - P$ (то есть количество взвѣшиваемой смѣси) измѣняется отъ 60 до 150 граммовъ и когда вѣсы ясно показываютъ миллиграммы (т. е. a(P)= 0,001), величина a(p) будетъ не болѣе 0,005; слѣдовательно послѣдній членъ въ VII будетъ еще менѣе этой величины.

Гораздо значительнѣе погрѣшность, зависящая отъ точности въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса. Для опредѣленія погрѣшности этого рода замѣтимъ, что удѣльный вѣсъ

$$S = \frac{P}{V};$$

то есть вѣсу дѣленному на объемъ. Вѣсъ жидкости опредѣляется по-крайней-мѣрѣ двумя взвѣшиваніями, $P = P_2 - P_1$, объемъ опредѣляется по-крайней-мѣрѣ двумя измѣреніями объема — одинъ разъ съ водою, другой разъ съ жидкостію и по-крайней-мѣрѣ двумя взвѣшиваніями — пустаго сосуда и съ водою $V = P_3 - P_1$. При опредѣленіи удѣльнаго вѣса мы дѣлаемъ еще погрѣшность вслѣдствіе невѣрности въ опредѣленіи температуры жидкости. На основаніи этого можно опредѣлить погрѣшность удѣльнаго вѣса.

Назовемъ:

a(P) погрѣшность взвѣшиванія,
a(V) » въ отчитываніи объемовъ,
a (t) » въ опредѣленіи температуръ,
K измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1° Цельзія,

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - (P_1 - a(P))}{P_3 - a(P) - (P_1 - a(P)) - 2a(V)} + K\,a(t).$$

Разлагая въ строку и сокращая, получимъ:

$$a(S) = \frac{2}{V}\left[S\,a(V) + a(P)\right] + K\,a(t) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad IX.$$

При обыкновенныхъ опредѣленіяхъ, когда объемъ тѣла, погружаемаго въ жидкость, или объемъ сосуда около 20 куб. сантиметровъ, удѣльный вѣсъ около 1-цы, погрѣшность во взвѣшиваніи 0,001, погрѣшность въ отчитываніи объема 0,001; погрѣшность термометра 0,1 и когда K около 0,0009 (напр. для спирта 0,00084), погрѣшность могущую заключаться въ удѣльномъ вѣсѣ, должно принимать около 0,0003.

Вставляя въ уравненіе VII выраженія VIII и IX, получимъ, принимая даже, что и d и S = 1 (при всякомъ другомъ значеніи d и S получится большій результатъ) и что погрѣшности a(S) и a(d) также равны:

$$a(C) = (100 + p)\,a(S);$$

или

$$a(C) = \frac{200 + 2p}{V}\left[a(V) + a(P)\right] + (100 + p)K\,a(t).$$

Изъ этого очевидно, что главное вниманіе при изслѣдованіи сжатія должно быть обращено на точность въ опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ.

Вышеописанный способъ опредѣленія наибольшей погрѣшности въ сжатіи дастъ, при разсмотрѣніи изслѣдованій не достаточно полно описанныхъ, величину меньшую истиннаго maximum погрѣшности; потому что этотъ способъ предполагаетъ только неизбѣжныя ошибки, опредѣляемыя свойствомъ самыхъ способовъ изслѣдованія. Въ практикѣ же часто входятъ и другія ошибки, а потому, не принимая ихъ во вниманіе, мы имѣемъ выраженіе, дающее для погрѣшностей болѣе узкій предѣлъ, чѣмъ въ дѣйствительности.

Если съ этими предварительными свѣдѣніями и замѣчаніями мы приступимъ къ опредѣленію процентнаго состава, соотвѣтствующаго наибольшему сжатію, то придемъ къ заключенію о томъ, что имѣющіяся до сихъ поръ запасъ свѣдѣній недостаточенъ для точнаго рѣшенія вопроса о томъ, совпадаетъ ли maximum сжатія съ пайнымъ отношеніемъ.

По весьма понятнымъ причинамъ, я не останавливаюсь надъ растворами твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ, а прямо перехожу къ случаю болѣе доступному для полныхъ и точныхъ изслѣдованій, а именно къ случаю взаимнаго растворенія жидкостей другъ въ другѣ.

Изъ разныхъ смѣшеній жидкостей наиболѣе изслѣдованы смѣси воды съ сѣрною кислотою и со спиртомъ. Разсмотримъ же вкратцѣ первыя изъ нихъ и болѣе подробно изслѣдованія относящіяся до спирта.

Изслѣдованія Юра [1], Паркса [2], Делезена [3], Бино [4]) и Кремерса [5]) должно считать лучшими изъ числа многихъ изслѣдованій надъ удѣльнымъ вѣсомъ водяныхъ растворовъ сѣрной кислоты. Между остальными изслѣдованіями наиболѣе извѣстны опыты Вокелена, Дарсе, Дальтона и Рихтера. Большинство этихъ изслѣдованій было произведено съ практическою и теоретическою цѣлями; но всѣ они не отличаются полнотою и не снабжены подробнымъ описаніемъ пріемовъ изслѣдованія, такъ что сдѣлать точный выводъ объ ихъ степени точности невозможно. Въ результатахъ даже лучшіе изслѣдователи значительно несогласны.

Юръ въ 1821 г. вывелъ изъ своихъ опредѣленій заключеніе, что наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ такому отношенію, когда въ водѣ и въ безводной сѣрной кислотѣ заключается одинаковое число паевъ кислорода, то есть, когда растворъ можетъ быть выраженъ формулою $SH^2O^4 + 2H^2O$. Эта формула соотвѣтствуетъ содержанію во 100 ч. раствора 73,136 ч. сѣрной кислоты. Тотъ же результатъ вывелъ Коппъ [6]) изъ изслѣдованій Делезена и Юра, и Лангбергъ [7]) изъ изслѣдованій Юра и Паркса. Бино изъ своихъ опытовъ выводитъ заключеніе, что наибольшее сжатіе не соотвѣтствуетъ простому пайному отношенію, вслѣдствіе чего многіе и не признаютъ совпаденія наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ. Но посмотримъ ближе на дѣло.

Бино приводитъ свои опредѣленія удѣльнаго вѣса съ тремя десятичными, изъ чего мы имѣемъ полное право допустить въ его наблюденіяхъ наибольшую погрѣшность = 0.0009, опредѣленія процентнаго состава приведены Бино только съ одною десятичною (напр. 71,3; 71,7 и т. д.), почему съ полнымъ правомъ можно принять наибольшую погрѣшность a(p) = 0,09. Удѣльный вѣсъ 75%-й сѣрной кислоты = 1,688 самой сѣрной кислоты = 1,857 (по Бино), а потому по формулѣ VII [8]) наибольшая погрѣшность въ сжатіи, опредѣляемомъ по даннымъ Бино, есть:

$$a(C) = 0,0009\left[134,6 + 36,7\right] + 0,09 \,.\, 0,78 = 0,22.$$

Если примемъ даже, что ошибка въ сжатіи = 0,1, то и тогда на всемъ пространствѣ отъ 70 до 80% нельзя будетъ рѣшить, гдѣ находится наибольшее сжатіе; потому что въ этомъ промежуткѣ, по даннымъ Бино, сжатіе измѣняется отъ 10,38 до 10,20 и это измѣненіе весьма неправильно, изъ того ясно видно, что въ наблюденіяхъ есть значительная погрѣшность:

---

[1]) *Ure.* Извлеченіе изъ его изслѣдованій, помѣщавшихся въ Annals of Philosophy и въ Journal of science, находится въ Dictionary of Chemistry 1821 и въ Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik 1822. T. XXXV, p. 440.

[2]) *Parkes* Chemical Essays Vol. I, p. 504.

[3]) *Delezenne.* Его изслѣдованія помѣщены въ Recueil des trav. de la soc. des sciences, de l'Agricult. et des Arts de Lille 1823, 1824, p. 1. Отчетъ объ нихъ помѣщенъ въ Bulletin des sciences de Férussac, 1827.

[4]) *Bineau.* Annales de chimie et de physique 1848 (3) T. XXIV, p. 340.

[5]) *Kremers.* Poggendorff's Annalen T. 114 стр. 41 и T. 120 стр. 493.

[6]) *Koop.* Physikalisch-chemische Beiträge I, 1841, p. 92.

[7]) *Chr. Langberg.* Nyt Magazin for Naturvidenstaberne. Bind 319. Извлеченіе въ Forschritte der Physik im Jahre 1849, p. 224.

[8]) Въ этой формулѣ множитель $\frac{1}{d} - 1$ выходитъ отрицательнымъ,—онъ долженъ быть положительнымъ, какъ видно изъ вывода формулы, а потому вмѣсто него должно поставить $1 - \frac{1}{d}$.

Процентъ сѣр. кислоты.	Сжатіе при 0°, вычисленное по даннымъ Бино.
70	10,21
71,3	10,21
71,7	10,24
72,9	10,20
73,1	10,37
73,3	10,31
74,2	10,28
74,7	10,38
75,5	10,32
78,4	10,31
80	10,27

Такъ какъ maximum оказывается лежащимъ въ пространствѣ отъ 70 до 80%, то опыты Бино ни коимъ образомъ не могутъ служить противу допущенія совпаденія наибольшаго сжатія съ простымъ пайнымъ составомъ, потому что составъ $SH^2O^4 + 2H^2O$ въ этомъ промежуткѣ. Объ изслѣдованіяхъ Бино должно только замѣтить, что опредѣленіе сжатія по нимъ сопряжено съ большими погрѣшностями.

Сличая данныя разныхъ наблюдателей, замѣчаемъ разности доходящія для самой сѣрной кислоты до 0,009, а для смѣсей ея (отъ 70 до 83%) съ водою до 0,013, что и дѣлаетъ невозможнымъ болѣе или менѣе точное рѣшеніе вопроса о составѣ смѣси, которой соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе. Если допустить столь большія различія въ удѣльныхъ вѣсахъ, то погрѣшность въ сжатіи окажется еще большею, чѣмъ у Бино.

Нѣтъ сомнѣнія, что нѣкоторыя изъ данныхъ заслуживаютъ большаго довѣрія, сравнительно съ другими; но выборъ при недостаткѣ полныхъ данныхъ о способахъ наблюденій и безъ новыхъ, хотя немногихъ наблюденій, неможетъ быть сдѣланъ съ надлежащею строгостію.

При томъ всѣ почти (исключая Кремерса) наблюденія надъ сѣрной кислотою сдѣланы только для одной или двухъ температуръ, а вопросъ о maximum сжатія тогда только можно считать вполнѣ рѣшеннымъ въ пользу химизма растворовъ, когда окажется, что maximum не мѣняетъ своего положенія съ перемѣною температуры. Правда, что изъ имѣющихся наблюденій, въ особенности при помощи новыхъ данныхъ Кремерса, вопросъ о наибольшемъ сжатіи для сѣрной кислоты можно было бы рѣшить съ довольно большою вѣроятностію, но это потребовало бы столь большой работы вычисленія и результатъ былъ бы еще столь сомнителенъ, что гораздо лучше уже произвести новый рядъ наблюденій съ надлежащею точностію, что я и намѣренъ сдѣлать современемъ.

Болѣе утѣшительные результаты даетъ сравненіе извѣстнѣйшихъ наблюденій надъ удѣльнымъ вѣсомъ смѣсей спирта съ водою. Здѣсь еще больше затрудненій въ практическомъ исполненіи такихъ опредѣленій, чѣмъ при сѣрной кислотѣ, потому что для этихъ смѣсей нѣтъ возможности опредѣлять количество спирта химическимъ путемъ. Элементарный органическій анализъ даетъ результаты, заключающіе погрѣшность доходящую до 0,4% въ углеродѣ, что соотвѣтствуетъ при 46% спирта погрѣшности въ р равной 0,75%. Поэтому при изслѣдованіи спирта становится необходимымъ каждый разъ или имѣть безводный спиртъ для смѣшенія, или знать процентъ безводнаго спирта въ томъ спиртѣ, который берется для смѣшенія. А потому при изслѣдованіи спиртовъ самый первый вопросъ есть вопросъ о безводномъ спиртѣ. Я разсматриваю его въ особой главѣ, а здѣсь замѣчу только, что имѣющіяся до сихъ поръ свѣдѣнія о немъ представляютъ въ удѣльномъ вѣсѣ часто столь значительныя разности (нар. по Дюма и Буле при 15° 0,7928, по Пьерру 0,8027), что необходимо избрать изъ имѣющихся наблюденій наиболѣе вѣроятныя. Сравнивая болѣе вѣроятныя, то есть лучшія наблюденія, также замѣчаемъ разность доходящую до 0,0033, напр. по Дринкуотеру при 15° 0,7935, а по Коппу при 15° 0,7968.

Если перейдемъ къ смѣшеніямъ спирта съ водою, то находимъ прежде всего рядъ весьма полныхъ и тщательныхъ наблюденій Гильпина [1]; но они были сдѣланы въ то время, когда не былъ еще извѣстенъ безводный спиртъ и потому для смѣшеній былъ взятъ такой спиртъ, какой въ то время можно было получить простою отгонкою изъ спиртовыхъ растворовъ, а именно спиртъ имѣющій при 60° Ф удѣльный вѣсъ 0,82514 (считая воду при 60° Ф. за 1). Въ таблицахъ данныхъ Гильпиномъ за исходный спиртъ, взятъ спиртъ имѣющій удѣльный вѣсъ 0,825. Гильпинъ смѣшивалъ 100 ч. по вѣсу этого спирта съ 5, 10, 15.... 95, 100 ч. по вѣсу воды; потомъ дѣлалъ смѣси изъ 100 ч. воды и 5, 10, 15.... 90, 95 ч. нормальнаго спирта и такимъ образомъ получилъ 40 смѣсей. Для каждой изъ нихъ былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ при 30, 35, 40.... 90, 95 и 100° Фаренгейта. Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при 60° Ф. Привожу таблицу результатовъ Гильпина, потому что, сколько то мнѣ извѣстно, такая таблица не публикована ни въ одномъ русскомъ изданіи, да и въ иностранныхъ, или въ извлеченіи, или съ многими ошибками, и сверхъ того потому, что выводы Гильпина служатъ основой всѣмъ почти, даже современнымъ, изслѣдованіямъ о смѣсяхъ спирта съ водою. Должно замѣтить, что данныя прилагаемыхъ таблицъ исправлены на расширеніе сосудовъ, на испареніе спирта, но не исправлены на потерю чрезъ взвѣшиваніе въ воздухѣ.

ТАБЛИЦА ПЕРВАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей по вѣсу спирта $\left(82500\frac{60° Ф}{60° Ф}\right)$ взято воды по вѣсу																				
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
30	83896	84995	85957	86825	87585	88282	88921	89511	90054	90558	91023	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222
35	672	769	729	578	357	059	701	294	89839	345	90811	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025
40	445	539	507	361	134	87838	481	073	617	127	596	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909	380	90812	211	584	91937	264	570	92859	131	382	621
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684	160	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458	89933	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707	144	549	90927	257	622	91933	225	499	758	002
65	262	362	334	193	85976	086	337	87938	490	006	479	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773	252	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538	018	464	89872	252	617	90952	270	569	91849	111	364
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301	88781	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142
85	283	386	355	221	006	723	380	86984	541	067	551	88998	409	89793	157	496	90818	119	403	670	91923
90	039	142	111	83977	84762	483	139	743	302	87827	312	758	173	558	89925	270	590	90891	171	446	795
95	80788	81888	82860	724	511	232	85896	499	060	586	069	521	58937	322	688	037	358	662	90949	221	481
100	543	643	618	478	262	84984	646	254	86813	340	87824	271	691	082	453	89798	132	428	718	90992	252

[1] Report on the best method of porportioning the excise upon spirituus Liquors. By Charles *Blagden* Read. 22 april 1790. (Philos. Transact.). *Gilpin's*. Tables for spirituous liquors. Philos. Transaction of the royal socof London. 1792 и 1794.

ТАБЛИЦА ВТОРАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей воды по вѣсу спирта $\left(82500\ \frac{60^{\circ}\ Ф}{60^{\circ}\ Ф}\right)$ по вѣсу.																			
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
30	94447	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470	96719	97967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98804	99331	100074
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315	579	840	086	319	556	801	076	397	804	344	90
40	058	295	547	802	060	328	602	95879	159	434	706	96967	220	472	737	033	373	795	345	094
45	93860	096	348	605	94871	143	423	705	95993	280	563	840	110	384	666	97980	338	774	338	086
50	658	93897	149	414	683	94958	243	534	831	126	420	708	96995	284	589	920	293	745	316	068
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662	95966	272	575	877	181	500	847	239	702	284	038
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493	804	122	437	752	074	410	771	176	654	244	000
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318	635	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194	99950
70	92828	076	357	616	93898	193	500	94813	139	469	802	143	481	836	203	596	028	527	134	894
75	613	92865	132	413	695	93989	301	623	94956	292	638	95987	344	708	086	495	97943	454	065	830
80	363	646	92917	201	488	785	102	431	768	111	467	826	192	568	96963	385	845	347	98991	759
85	179	432	700	92989	282	582	93902	236	579	94932	297	667	046	437	843	271	744	281	912	681
90	91962	220	491	779	075	381	703	042	389	748	123	502	95889	293	711	153	637	185	824	598
95	740	91998	272	562	92850	170	497	93839	196	563	94944	328	727	139	568	025	523	082	729	502
100	513	769	047	346	646	92957	293	638	93999	368	759	152	556	95983	424	96895	401	97969	625	402

Постараемся опредѣлить, по мѣрѣ возможности, степень точности наблюденій Гильпина и введемъ въ нихъ поправки, сообразныя съ тѣми, какія вводятся въ современныя опредѣленія.

Мы видѣли, что для опредѣленія погрѣшности въ удѣльномъ вѣсѣ, нужно знать (формула IX) объемъ сосуда, служившаго для опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ, чувствительность вѣсовъ, погрѣшность въ опредѣленіи объемовъ и погрѣшность въ опредѣленіи температуры. Для опредѣленій Гильпину служила стклянка съ барометрическою трубкою, которая имѣла внутренній діаметръ 0,25 дюйма или 0,635 сантиметра. Вмѣстимость стклянки до черты, назначенной на трубкѣ, равнялась 2965 гранамъ воды въ 60° Ф. или 192,333 куб. сантиметровъ. Вѣсы Гильпина были сдѣланы Рамсденомъ и были чувствительны до $\frac{1}{100}$ грана, т. е. около до 0,0006 грамма. Но нельзя думать, что точность взвѣшиванія была столь велика, потому что чувствительность опредѣляется чаще всего при пустыхъ чашкахъ. Во всѣхъ данныхъ Гильпина приводятся только сотыя доли грана, а потому принимаемъ вышеуказанную чувствительность вѣсовъ. Погрѣшность въ опредѣленіи объемовъ должно считать не меньшею столба жидкости, помѣщавшейся въ трубочкѣ высотою въ 0,05 сантиметра, потому что отчитываніе производилось въ широкой трубкѣ, съ возможною поспѣшностію (чтобы жидкость не перемѣнила температуры, опредѣляемой предварительнымъ погруженіемъ термометра) и безъ помощи трубы. Такъ какъ трубка имѣла діаметръ 0,635 сантиметра, то столбъ высотою въ 0,05 сантиметра соотвѣтствуетъ объему 0,0158 куб. сантиметра. Должно полагать, что въ опредѣленіяхъ Гильпина находится значительная ошибка въ температурахъ. Термометръ Гильпина былъ правда провѣряемъ, но имѣлъ отъ 30 до 100° Ф., длину 6,82 дюйма, слѣдовательно на каждый градусъ Цельзія приходилось около 0,44 сантиметра длины, а потому въ прямомъ отчитываніи должно уже предполагать ошибку около 0°,1 Ц., что составитъ 0,44 миллиметра, величина, на которую при отчитываніи глазомъ въ обыкновенныхъ толстостѣнныхъ термометрахъ легко сдѣлать ошибку. Но кромѣ этой основной погрѣшности, должна быть въ данныхъ Гильпина другая погрѣшность, гораздо бóльшаго значенія, обусловливаемая способомъ наблюденія. Способъ этотъ былъ слѣдующій: спиртъ доводился, въ особой стклянкѣ, примѣрно, до той температуры, при которой дѣлались опредѣленія, вливался въ сосудъ для взвѣшиванія, въ него вставлялся термометръ, жидкость взбалтывалась и доводилась до надлежащей температуры не въ ваннѣ съ этою именно температурою, а посредствомъ охлажденія или нагрѣванія. Когда термометръ указывалъ желаемую температуру, его вынимали, доливали жидкости выше черты и бумаж-

кою вынимали излишекъ прилитой жидкости. Такимъ образомъ между моментомъ опредѣленія температуры и моментомъ отчитыванія объема, проходило нѣкоторое время. При этомъ если температура была ниже обыкновенной, конечно, происходило нагрѣваніе, чему способствовало приближеніе и прикосновеніе наблюдателя. Такимъ образомъ наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи температуръ, должно считать, по моему мнѣнію, ни какъ не менѣе 0,2°. Ц., въ чемъ убѣдился я, сдѣлавши предварительный опытъ при условіяхъ весьма близкихъ къ гильпиновскимъ.

По этимъ данымъ опредѣлимъ наибольшую погрѣшность для удѣльнаго вѣса спиртовъ изслѣдованныхъ Гильпиномъ. При удѣльныхъ вѣсахъ 0,83, 0,9 и 0,95:

$$a\,(0{,}83) = \frac{0{,}0274}{192{,}3} + 0{,}2\,.\,0{,}00085 = 0{,}00031.$$

$$a\,(0{,}9) = \frac{0{,}0296}{192{,}3} + 0{,}2\,.\,0{,}00082 = 0{,}00031.$$

$$a\,(0{,}95) = \frac{0{,}0300}{192{,}3} + 0{,}2\,.\,0{,}00066 = 0{,}00029.$$

Кромѣ этихъ погрѣшностей, въ опредѣленія Гильпина вкралась при низкихъ температурахъ значительная погрѣшность, судить о величинѣ которой нѣтъ возможности. Дѣло вотъ въ чемъ. Когда жидкость въ мѣрительной стклянкѣ была доведена до желаемой температуры, то стклянка закрывалась и взвѣшивалась. Очевидно, что вѣсъ въ воздухѣ тогда только будетъ представлять величину постоянную, когда вытѣсняемый воздухъ не мѣняетъ во время взвѣшиванія своей плотности и когда взвѣшиваемый предметъ ничего не теряетъ и не пріобрѣтаетъ, по крайней мѣрѣ въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ. Если дѣлаются опредѣленія при низкихъ температурахъ, то предъ взвѣшиваньемъ предметъ доводится до комнатной температуры — иначе во время взвѣшиванія воздухъ, вытѣсняемый сосудомъ, будетъ мѣнять свою плотность и на холодныя стѣнки сосуда будутъ садиться пары изъ воздуха. Но когда Гильпинъ производилъ свои опредѣленія при низкихъ температурахъ, онъ *долженъ* былъ взвѣшивать стклянку холодную, что можно предполагать и изъ описанія пріемовъ опредѣленія и что можно точно доказать изъ данныхъ мемуара. Стклянка Гильпина имѣла объемъ около 192,3 куб. сант. и была снабжена трубкою діаметромъ въ 0,25 (а не въ $\frac{1}{25}$ дюйма, какъ цитируютъ иногда по ошибкѣ — тогда нельзя было бы вставлять термометра) дюйма и высотою въ 1,5 дюйма или 3,81 сантиметра. На этой трубкѣ была черта, до которой и считался постоянный объемъ. Если предположимъ, что она была даже въ самомъ низу трубки, т. е. напр. на разстояніи 0,31 сантиметра отъ низу, то поверхъ черты остается 3,5 сантиметра. Изъ нихъ 0,3 сантиметра должно оставить на мениськъ и свободное пространство поверхъ него. Остальные 3,2 сантиметра высоты соотвѣтствуютъ объему 1,011 куб. сантиметра. Если былъ влитъ до черты спиртъ удѣльнаго вѣса 0,839 при 30° Ф. то онъ занималъ объемъ около 192,3 куб. сантиметровъ. Для взвѣшиванія его должно было нагрѣть по крайней мѣрѣ до 60° Ф. (15°,55 Ц). При этомъ спиртъ расширился бы, а именно занялъ бы объемъ $192{,}3\ \frac{0{,}839}{0{,}825} = 195{,}56$. Слѣдовательно, поверхъ черты должно было бы оставаться пространство болѣе 3,2 куб. сантиметра, чтобы можно было точно взвѣшивать спирты для опредѣленія ихъ плотности при низкихъ температурахъ, начиная съ 30° Ф. А какъ трубка гильпиновскаго прибора имѣла объемъ поверхъ черты только въ 1 куб. сантиметръ, то температура во время взвѣшиванія и не должна была бы быть выше 40° Ф. т. е. ниже + 5° Ц. Взвѣшиваніе при столь низкой температурѣ сопряжено со случайностями и погрѣшностями, мѣру которыхъ трудно дать, а потому опредѣленія Гильпина при низкихъ температурахъ, должны заключать болѣе значительную погрѣшность, чѣмъ при другихъ температурахъ.

Эти выводы, которые можно было сдѣлать à priori, подтвердились впослѣдствіи для меня сличеніемъ моихъ выводовъ съ гильпиновскими.

Кромѣ вышеуказанныхъ погрѣшностей, въ данныхъ Гильпина есть погрѣшность, которую легко исправить. Она состоитъ въ томъ, что удѣльные вѣса и опредѣленіе состава по вѣсу у Гильпина не исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Такъ какъ такую же поправку намъ придется дѣлать и съ нѣкоторыми другими данными, то мы остановимся на этомъ предметѣ.

Если условія взвѣшиванія обыкновенны, то можно ввести весьма точную поправку въ удѣльные вѣса. Если назовемъ чрезъ P_1 кажущійся вѣсъ стклянки со спиртомъ чрезъ P_2 кажущійся вѣсъ стклянки съ водою и чрезъ P_3 вѣсъ стклянки, то удѣльный вѣсъ, безъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ, равенъ

$$S_1 = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad X.$$

Истинный вѣсъ равенъ кажущемуся + вѣсъ воздуха вытѣсненнаго взвѣшиваемымъ предметомъ — (минусъ) вѣсъ воздуха вытѣсненнаго гирями, а потому удѣльный вѣсъ съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ,

$$S = \frac{P_1 + e\left(\frac{P_1 - P_3}{S} + M - \frac{P_1}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_3}{N}\right)}{P_2 + e\left(\frac{P_2 - P_3}{1} + M - \frac{P_2}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_3}{N}\right)}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad XI,$$

гдѣ M означаетъ объемъ воздуха, вытѣсняемаго пустою стклянкою, N — удѣльный вѣсъ гирь и e — вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. При этомъ само собою разумѣется, мы подразумѣваемъ всѣ вѣса выраженными граммами и всѣ объемы кубическими сантиметрами. Конечно, приведенное выраженіе не вполнѣ точно, потому напримѣръ, что величина e измѣняется въ разныхъ взвѣшиваніяхъ; но эту и другія поправки уже нельзя ввести, да онѣ и оказываютъ уже очень малое вліяніе на результатъ.

Упрощаемъ выраженіе XI, пользуясь малостію членовъ, въ которые входитъ множителемъ e, а потому разлагаемъ въ строку и пренебрегаемъ членами, гдѣ e входитъ во второй и въ высшихъ степеняхъ. Такимъ образомъ послѣдовательно получимъ:

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3 + e\left(P_2 - P_3 - \frac{P_2 - P_3}{N}\right)} + e\,\frac{\frac{P_1 - P_3}{S} - \frac{P_1 - P_3}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} - e(P_1 - P_3)(P_2 - P_3)\frac{1 - \frac{1}{N}}{(P_2 - P_3)^2} + e(P_1 - P_3)\frac{\frac{1}{S} - \frac{1}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} + e\,\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\left(\frac{1}{S_1} - 1\right),$$

или подстановляя X,

$$S = S_1 + e(1 - S_1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad XII.$$

Слѣдовательно, при измѣненіи вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха, поправка на удѣльный вѣсъ измѣняется очень мало. Такъ, напр. при $S_1 = 0,8$, если $e = 0,00129$ (при 0° и 760^{mm} давленія, когда воздухъ сухъ), поправка будетъ $= +0,00026$, при $e = 0,00114$ (при +25° Ц., 738,9^{mm} давленія и при полномъ насыщеніи водянымъ паромъ) поправка $= 0,00023$. Мы взяли крайніе предѣлы и будемъ совершенно близки къ истинѣ, если примемъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха $= 0,0012$, тогда:

При удѣльномъ вѣсѣ, опредѣленномъ безъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ и равномъ:	Поправка такого удѣльнаго вѣса должна состоять въ прибавленіи къ нему:
0,79	+0,00025
0,80	24
0,81	23
0,82	22
0,83	20
0,84	19
0,85	18
0,86	17
0,87	16
0,88	0,00014
0,89	13
0,90	12
0,91	0,00011
0,92	0,00010
0,93	0,00008
0,94	7
0,95	6
0,96	5
0,97	4
0,98	2
0,99	1
1,00	0,00000.

Такимъ образомъ поправка на взвѣшиваніе въ воздухѣ, хотя и имѣетъ совершенно опредѣленное значеніе, но столь значительна при удѣльныхъ вѣсахъ меньшихъ (и большихъ) 1-цы, что ее не должно упускать изъ вида.

Напротивъ того, поправка взвѣшиваній для опредѣленія процентнаго содержанія спирта (p) на потерю въ воздухѣ, столь мала, что уже впадаетъ далеко въ предѣлъ ошибокъ наблюденій. Предполагая, что вѣсъ всей взвѣшиваемой жидкости былъ даже 500 граммовъ, и что ошибка взвѣшиванія была при этомъ не болѣе 0,02 (что нельзя недопустить, потому что приливаніе для полученія опредѣленной смѣси производилось съ помощію пипетки, по каплямъ), получимъ ошибку въ процентѣ по VIII равную 0,008 процента. Опредѣлимъ теперь поправку въ процентѣ спирта зависящую отъ взвѣшиванія въ воздухѣ. Процентъ безъ поправки равенъ

$$p_1 = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}\,100 \text{ (стр. 7).}$$

Здѣсь P_1 означаетъ вѣсъ стклянки со спиртомъ и P_2 — вѣсъ стклянки со спиртомъ и водою, а P — вѣсъ стклянки.

Переводя наблюденные вѣса въ истинные, какъ мы дѣлали это при поправкѣ удѣльныхъ вѣсовъ, и дѣлая такія же упрощенія и сокращенія, получимъ, что истинный исправленный процентъ

$$p = p_1 + e\,p_1\,\frac{P_2 - P_1}{P_2 - P}\left(\frac{1}{S} - 1\right),$$

гдѣ S означаетъ удѣльный вѣсъ спирта, взятаго для смѣси. Вмѣсто этого выраженія можно написать:

$$p = p_1 + e\,p_1\,\frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{1 - S}{S} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad XIII.$$

Полагая $e = 0,0012$ и $S = 0,825$, какъ у Гильпина, получимъ, что *наибольшая* поправка, т. е. при $p_1 = 50$, будетъ равна 0,0063 процента, а это не окажетъ ощутимаго вліянія на удѣльный вѣсъ, потому что произведетъ въ немъ перемѣну равную 0,000010; удѣльные же вѣса заключаютъ ошибку несравненно бо́льшую.

И такъ погрѣшность и поправка въ процентѣ, гораздо менѣе чѣмъ въ удѣльномъ вѣсѣ, а потому при дальнѣйшихъ выводахъ мы о первыхъ и не будемъ упоминать.

Чтобъ сдѣлать данныя Гильпина сравнимыми съ данными другихъ наблюдателей и чтобы пользоваться ими для опредѣленія сжатій, необходимо удѣльные вѣса отнести къ водѣ при наибольшей ея плотности т. е. при 4° Ц. (а не къ водѣ при 60° Ф. какъ у Гильпина) и составъ спиртовъ выразить въ процентахъ безводнаго спирта.

Первое сдѣлать очень легко; для производства же втораго нужны были новыя изслѣдованія.

Если извѣстно измѣненіе объема или удѣльнаго вѣса воды, принимая объемъ или уд. вѣсъ при наи-

большей плотности за 1, то легко сдѣлать первый переводъ. Дѣйствительно, уд. вѣсъ отнесенный къ водѣ при наибольшей плотности равенъ

$$\frac{\frac{P_1}{P_2}}{D_t} \text{ или } \frac{P_1}{P_2 . V_t},$$

гдѣ P_1 есть вѣсъ жидкости, P_2—вѣсъ воды при температурѣ t° (имѣющей тотъ же объемъ, какъ и жидкость); D_t есть удѣльный вѣсъ воды при температурѣ t, считая воду при наибольшей плотности за 1 и V_t есть объемъ воды при той же температурѣ, считая объемъ при наибольшей плотности за 1. Такъ какъ $\frac{P_1}{P_2}$ есть удѣльный вѣсъ, отнесенный къ водѣ при t° принятой за единицу, то, называя такой удѣльный вѣсъ S_1, получимъ, что удѣльный вѣсъ, отнесенный къ водѣ при наибольшей плотности

$$S = S_1 . D_t = \frac{S_1}{V_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XIV.}$$

И такъ для вышеупомянутаго перевода нужно знать только D_t или V_t. Чтобъ облегчить считаніе, замѣтимъ, что и D_t и V_t близки къ 1, а потому полагая

$$D_t = 1 - d_t,$$

получимъ, что

$$S = S_1 - S_1 d_t.$$

Значенія D_t и d_t беру изъ опредѣленій Коппа, потому что они хотя несомнѣнно содержатъ ошибку, но незначительную.

При температурѣ Цельзія.	Удѣльный вѣсъ воды, D_t принимая воду при наибольшей плотности за 1.
0°	0,99988
4°	1,00000
5°	0,99999
10°	0,99975
15°	0,99918
15°,555 = 60° Ф. = $12^{\circ}\frac{4}{9}$ Р.	0,99910
20° = 16° Р. = 68° Ф.	0,99831.

Слѣдовательно, для температуры 60° Ф., при которой плотность воды принята у Гильпина за 1, значеніе $d_t = 0{,}00090$, а потому

Если данъ у Гильпина удѣльный вѣсъ (S_1),	то поправка $d_t . S_1$ для перевода къ водѣ при наибольшей плотности:	Для произведенія же единовременной поправки на переводъ къ водѣ при 4° и на взвѣшиваніе въ воздухѣ, должно къ удѣльному вѣсу Гильпина прибавить (отнять).
0,80	— 0,00072	— 0,00049
0,81	— 0,00073	— 0,00050
0,82	— 0,00074	— 0,00052
0,83	— 0,00075	— 0,00055
0,84	— 0,00076	— 0,00057
0,85	— 0,00076	— 0,00058
0,86	— 0,00077	— 0,00060
0,87	— 0,00078	— 0,00062
0,88	— 0,00079	— 0,00065

0,89	— 0,00080	— 0,00067
0,90	— 0,00081	— 0,00069
0,91	— 0,00082	— 0,00071
0,92	— 0,00083	— 0,00073
0,93	— 0,00084	— 0,00076
0,94	— 0,00085	— 0,00078
0,95	— 0,00085	— 0,00079
0,96	— 0,00086	— 0,00081
0,97	— 0,00087	— 0,00083
0,98	— 0,00088	— 0,00086
0,99	— 0,00089	— 0,00088
1,00,	— 0,00090	— 0,00090.

Эта таблица совершенно упрощаетъ поправки данныхъ Гильпина. Поправимъ, такимъ образомъ, данныя Гильпина относительно его нормальнаго спирта и замѣтимъ, что здѣсь, а иногда и на слѣдующихъ страницахъ, мы ставимъ послѣ удѣльнаго вѣса въ скобкахъ дробь, которой числитель показываетъ температуру, при коей опредѣленъ удѣльный вѣсъ жидкости, а знаменатель, ту температуру, при которой вода принята за единицу. Для нормальнаго спирта Гильпина, по его таблицамъ имѣемъ:

	По таблицамъ Гильпина.	Удѣльные вѣса послѣ поправки.
0° Ц.	0,83806 $\left(\frac{32^{\circ}F}{60\ F}\right)$	0,83750 $\left(\frac{0^{\circ}}{4}\ C.\right)$
5° Ц.	0,83399 $\left(\frac{41F}{60F}\right)$	0,83344 $\left(\frac{5}{4}\right)$
10° Ц.	0,82977 $\left(\frac{50F}{60F}\right)$	0,82922 $\left(\frac{10}{4}\right)$
15° Ц.	0,82547 $\left(\frac{59F}{60F}\right)$	0,82494 $\left(\frac{15}{4}\right)$
15°,555 Ц.	0,82500 $\left(\frac{60F}{60F}\right)$	0,82447 $\left(\frac{15{,}55}{4}\right)$
20° Ц.	0,82118 $\left(\frac{68F}{60F}\right)$	0,82066 $\left(\frac{20}{4}\right)$
25° Ц.	0,81880 $\left(\frac{77F}{60F}\right)$	0,81829 $\left(\frac{25}{4}\right)$
30° Ц.	0,81234 $\left(\frac{86F}{60F}\right)$	0,81184 $\left(\frac{30}{4}\right)$
35° Ц.	0,80788 $\left(\frac{95F}{60F}\right)$	0,80738 $\left(\frac{35}{4}\right)$

Для того чтобы имѣть возможность выразить составъ гильпиновскихъ спиртовъ процентами безводнаго спирта, необходимо знать процентное содержаніе безводнаго спирта въ нормальномъ спиртѣ Гильпина. Если оно извѣстно, назовемъ его К, то, соображаясь съ расположеніемъ гильпиновскихъ таблицъ, процентъ безводнаго спирта въ данной смѣси

$$p = \frac{K}{100 + B}\, 100, \text{ или}$$

$$p = \frac{K . A}{A + 100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XV}$$

гдѣ В означаетъ количество воды на 100 ч. нормальнаго спирта (содержащаго К% безводнаго спирта) и А означаетъ количество нормальнаго спирта, взятое на 100 ч. воды (2-я таблица Гильпина).

Итакъ, чтобы воспользоваться таблицами Гильпина, необходимо только знать составъ его нормальнаго спирта. Если этотъ составъ будетъ опредѣленъ съ точностію до а(К), то каждое другое р будетъ опредѣлено съ точностію до $\frac{p}{K}$ а(К), слѣдовательно, еще точнѣе чѣмъ нормальный спиртъ.

Я остановился довольно долго на опытахъ Гильпина, потому что это суть самые полные изъ всѣхъ имѣющихся до сихъ поръ изслѣдованій, и потому было необходимо по возможности опредѣлить степень довѣрія, какую должно имъ дать.

Вскорѣ послѣ публикаціи результатовъ работы Гильпина, Ловицъ сдѣлалъ свое весьма замѣчательное изслѣдованіе *) о спиртѣ, получилъ безводный спиртъ и опредѣлилъ удѣльные вѣса процентныхъ смѣсей его съ водою. Ловицъ, повидимому, не зналъ работъ Гильпина, иначе онъ не цитировалъ бы одного celeb. Borries, сдѣлавшаго изслѣдованія надъ смѣсями воды со спиртомъ удѣльнаго вѣса 0,8170128 $\left(\frac{15^\circ}{15}\text{ Р.}\right)$. Изслѣдованія Ловица, относительно полученія безводнаго спирта, описаны весьма подробно, но относительно опредѣленія удѣльнаго вѣса, весьма недостаточно, чтобы судить о степени его точности. Извѣстно, впрочемъ, что его удѣльные вѣса опредѣлены при 16° Р = 20° Ц. и отнесены къ водѣ при той же температурѣ; даны же они съ тремя десятичными, а потому наибольшую погрѣшность его наблюденій должно считать не менѣе 0,0009.

Приводимъ въ извлеченіи таблицы Ловица и поправляемъ его данныя:

Процентъ спирта по вѣсу.	Уд. вѣса по Ловицу $\left(\frac{20^\circ}{20^\circ}\text{ Ц.}\right)$	Удѣльн. вѣса, поправленные на взвѣшиваніе въ воздухѣ и по отношеніе къ водѣ при наиб. плотности $\left(\frac{20^\circ}{4}\text{ Ц.}\right)$
100	0,791	0,7899
95	0,805	0,8039
91	0,816	0,8149
90	0,818	0,8169
89	0,821	0,8198
88	0,823	0,8218
87	0,826	0,8248
86	0,828	0,8268
85	0,831	0,8298
80	0,844	0,8428
75	0,856	0,8547
70	0,868	0,8667
65	0,880	0,8787
60	0,892	0,8906
55	0,903	0,9016
50	0,914	0,9125
45	0,925	0,9235
40	0,936	0,9345
35	0,946	0,9445
30	0,956	0,9545
25	0,965	0,9634
20	0,973	0,9714
15	0,980	0,9784
10	0,987	0,9853
5	0,994	0,9923
0	1,000	0,9983.

*) *Tobia Lowitz.* Experimentorum circa summam spiritus vini deflegmationem a me institutorum expositio. Conventui exhib. die 29 Octob. 1795. Nova acta Ac. Sc. Imp. Petropolitanae, T. XI, n. 1798, pag. 299.

При другихъ температурахъ Ловицъ не дѣлалъ опредѣленій.

По даннымъ Ловица опредѣляемъ, что нормальный спиртъ Гильпина 0,82066 $\left(\frac{20^\circ}{4}\right)$ имѣетъ крѣпость К = 88,55% безводнаго спирта. Но это опредѣленіе заключаетъ погрѣшность по крайней мѣрѣ въ 0,4%, а въ соединеніи съ ошибкою опредѣленій (удѣльнаго вѣса) Гильпина, въ этомъ опредѣленіи можно предполагать ошибку до 0,5% безводнаго спирта. Эта погрѣшность столь велика, что при ней невозможно дѣлать довольно точныхъ сужденій о сжатіи.

Вотъ основные результаты изслѣдованій прошлаго столѣтія. Считаю излишнимъ разбирать работы Рихтера, Мейснера, Делезенна, Гувенена и нѣкоторыхъ другихъ, потому что ихъ данныя или не обширны, какъ у Рихтера (всего 5 наблюденій 100% — 0,792; — 0,860. 56,60 — 74,71% 0,901; 41,00 — 0,934 и 32,14 — 0,9525, всѣ при 16° Р.), или имѣютъ значеніе не превышающее по достоинству Ловица, но неимѣющее его новизны, что должно сказать объ работахъ Мейснера. Третьи изъ этихъ изслѣдованій, каковы Делезенна, хотя произведены повидимому съ большею тщательностію, но заключаютъ несомнѣнно многія ошибки, что уже указано было Коппомъ и Баумхауэромъ. Изслѣдованія Гувенена были произведены по способамъ не допускающимъ точности (а именно, смѣшенія производились по объему, а не по вѣсу) и исходный спиртъ далеко не безводный. Всѣ эти вновь собранныя данныя, послѣ работъ Гильпина и Ловица, не имѣютъ другаго значенія, кромѣ того, что опредѣляютъ приблизительно измѣненіе удѣльнаго вѣса (съ температурою) спиртовъ близкихъ къ безводному, что не сдѣлалъ Ловицъ. Опредѣляя по даннымъ выше названныхъ наблюдателей, составъ нормальнаго спирта Гильпина, получимъ, что онъ содержитъ:

89,63 % вѣса безводнаго спирта по Мейснеру (опредѣлено по даннымъ его 14° Р).
90,31 и 89,76% » » » по Делезенну (опредѣлено по даннымъ его при 0 и 18° Ц.).
88,55 % » » » по Ловицу и т. д.

Эти различія уже ясно показываютъ относительно малое достоинство вышеупомянутыхъ изслѣдованій. Можетъ быть нѣкоторые изъ нихъ (а именно Мейснера) заслуживаютъ гораздо большаго довѣрія, чѣмъ другія, но по недостаточности описанія методовъ изслѣдованія нельзя сдѣлать этого опредѣленія и потому мы оставляемъ эти работы въ сторонѣ. Предъ обширными работами Гильпина они теряются и при различіи съ нимъ (въ измѣненіи удѣльнаго вѣса) должно отдать преимущество Гильпину, потому что его данныя обширны, представляютъ правильность въ результатахъ и сравнительно малую погрѣшность.

Перейдемъ теперь къ двумъ работамъ, имѣющимъ важнѣйшее, послѣ Гильпина, значеніе для алкоолометріи, а именно къ работамъ Траллеса и Ге-Люссака. Обѣ онѣ предприняты были съ чисто практическою цѣлію, установленія алкоолометрическихъ таблицъ для опредѣленія достоинства спиртовыхъ жидкостей и обѣ онѣ извѣстны только въ результатахъ и нигдѣ не описаны съ надлежащею подробностію.

Работа Траллеса извѣстна по извлеченію, сдѣланному Гильбертомъ въ его анналахъ [1]) изъ протоколовъ траллесовыхъ изслѣдованій. Изъ этого отчета видно: 1) что Розе приготовилъ Траллесу спиртъ не безводный, а имѣющій удѣльный вѣсъ 0,79876 и 0,79844 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$; 2) что, изъ чиселъ приведенныхъ въ извлеченіи, ни одно опредѣленіе не относится къ этимъ спиртамъ, потому что Гильбертъ приводитъ числа, относящіяся до спиртовъ 0,79846; 0,79836; 0,79506 $\frac{60}{60}$ Ф.; 3) что погрѣшность въ опытахъ Траллеса достигаетъ покрайней мѣрѣ до 0,00015, напримѣръ одинъ спиртъ былъ опредѣленъ 4 раза и далъ результаты 0,79862; 0,79885; 0,79883 и 0,79876 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$; 4) что Траллесъ нашелъ измѣненіе удѣльнаго вѣса спирта 0,7986 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$ на каждый градусъ Фаренгейта = 0,00050; 0,000465 и 0,00047, слѣдовательно почти такое же, какъ и для нормальнаго спирта Гильпина; 5) что Траллесъ двумя рядами опытовъ опредѣлялъ (числа не приведены) измѣненіе удѣльнаго вѣса спирта 0,7986 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$ чрезъ разбавленіе его водою и нашелъ, что нормальный спиртъ Гильпина 0,825 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$ содержитъ на 100 частей по вѣсу 9,63 воды

[1]) *Gilbert's* Annalen der Physik 1821. T. 38, стр. 349.

*

и 90,37 спирта, имѣющаго удѣльный вѣсъ 0,7986 $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$; 6) что Траллесъ принялъ спиртъ Ловица и Рихтера за безводный и вычислилъ, что его удѣльный вѣсъ при $\frac{60}{60}$ Ф. равенъ 0,7946 [1]), тогда какъ руководясь опытами Гильпина надъ расширеніемъ воды и Траллеса надъ измѣненіемъ удѣльнаго вѣса спирта, должно было принять спиртъ Ловица 0,7942 $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ за безводный, потому что спиртъ Рихтера 0,7952 $\left(\frac{60}{60}\right)$ тяжелѣе ловицевскаго. Траллесъ очевидно взялъ среднее число 0,7946. Далѣе Траллесъ, на основаніи опытовъ упомянутыхъ въ 5, вычислилъ (неизвѣстно какъ), что спиртъ 0,7986 $\frac{60}{60}$ Ф. содержитъ 1,29 вѣсовыхъ процента воды, и слѣдовательно 98,71% безводнаго спирта, а потому опредѣлилъ, что нормальный спиртъ Гильпина 0,825 содержитъ $\frac{98{,}71 \times 90{,}37}{100}$ или 89,20% по вѣсу безводнаго спирта. 8) Нашедши составъ нормальнаго спирта Гильпина, Траллесъ взялъ остальныя числа изъ опытовъ Гильпина, убѣдившись сперва, что такъ называемый безводный спиртъ не есть продуктъ измѣненнаго химическаго состава, а есть обыкновенный спиртъ безъ воды и что отъ смѣшенія съ водою онъ даетъ обыкновенный спиртъ со всѣми его свойствами.

И такъ, важнѣйшая часть работы Траллеса (измѣненіе удѣльнаго вѣса съ процентомъ воды отъ 0,7986 до 0,8250) неизвѣстна; самъ онъ безводнаго спирта не имѣлъ, и принялъ за такой спиртъ Ловица и Рихтера. Потому погрѣшность его чиселъ будетъ, по крайней мѣрѣ при крѣпкихъ спиртахъ, столь же велика, если не болѣе, чѣмъ у Ловица. Таблица, данная Траллесомъ [2]), вычислена не для вѣсовыхъ, а для объемныхъ процентовъ. Подъ объемнымъ процентомъ, въ практикѣ условлено считать число объемовъ безводнаго спирта, входящее при нормальной температурѣ, во 100 объемовъ воднаго спирта, измѣреннаго при той же температурѣ. Отъ объемныхъ процентовъ легко перейти къ вѣсовымъ. Если d означаетъ удѣльный вѣсъ, при норм. температурѣ безводнаго спирта, S — удѣльный вѣсъ спирта содержащаго a объемныхъ процентовъ спирта, называя чрезъ p вѣсовой процентъ, получимъ:

объемъ спирта = 100, вѣсъ его 100 . S,

объемъ безв. спирта, содержащагося въ немъ = a, вѣсъ его a . d.

Слѣдовательно

$$p : 100 = a \,.\, d : 100 \,.\, S,$$

откуда

$$p = \frac{d}{S}\, a.$$

Приводить всю таблицу Траллеса здѣсь безполезно, потому что то, что въ ней есть новаго (удѣльнаго вѣса отъ 100 до 90% вѣса) только одно и составляетъ отчасти оригинальный выводъ его, остальное находится изъ таблицъ Гильпина, полагая въ формулѣ приведенной на стр. 17 K = 89,2.

---

[1]) Спиртъ Ловица: 0,791 $\left(\frac{68}{68}\text{Ф.}\right)$, измѣнивъ по даннымъ Траллеса, получимъ при $\frac{60}{68}$ Ф. удѣльный вѣсъ этого спирта = 0,791 + 8 . 0,00047 = 0,7948, относя къ водѣ при 60° Ф. получимъ 0,7942 $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$, а не 0,7946, какъ приводитъ Траллесъ въ извлеченіи и какъ онъ принимаетъ въ своихъ таблицахъ. Должно замѣтить, что Траллесъ цитируетъ еще Рихтера, но его спиртъ (0,792 $\frac{68}{68}$Ф. = 0,7952 $\frac{60}{60}$ Ф тяжелѣе того, который принятъ Траллесомъ за безводный.

[2]) L. c. p 369 и 370.

Объемный процентъ Траллеса, принимая за нормал. темпер. 60° Ф.	Удѣльный вѣсъ $\frac{60\text{Ф.}}{4\text{Ц.}}$	Вѣсовой процентъ.
92	0,8265	88,37
93	0,8230	89,71
94	0,8194	91,07
95	0,8157	92,50
96	0,8118	93,88
97	0,8077	95,34
98	0,8034	96,84
99	0,7988	98,39
100	0,7939	100,00.

Ге-Люссакъ несомнѣнно имѣлъ уже тотъ спиртъ, который призналъ за безводный, и именно 0,7947 $\left(\frac{15°}{15°}\text{Ц.}\right)$. Нѣтъ сомнѣнія, что онъ дѣлалъ и многія другія опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ при разномъ содержаніи безводнаго спирта; но его подлинныя работы, къ сожалѣнію, не извѣстны. Все что мы знаемъ о результатахъ его, состоитъ: въ его Instruction pour l'alcoolomètre centésimale 1824 года, въ таблицѣ сообщенной Берцеліусу и помѣщенной въ его химіи и, наконецъ, въ таблицѣ публикованной недавно Колардо [1]), участвовавшимъ въ работѣ Ге-Люссака по устройству спиртомѣровъ. Колардо далъ таблицу, которая служила Ге-Люссаку основаніемъ при устройствѣ его спиртомѣра. Вотъ извлеченіе изъ нея.

Процентъ спирта по объему, принимая за норм. темпер. 15°Ц.	Удѣльный вѣсъ при 15°Ц., принимая воду той же темп. за 1.	Удѣльный вѣсъ при 15°Ц., принимая воду при 4° за 1.	Соотвѣтственный вѣсовой процентъ.
0	1,0000	0,9992	
10	0,9867	0,9859	
20	0,9763	0,9755	
30	0,9657	0,9649	
40	0,9523	0,9515	
50	0,9348	0,9340	42,51
55	0,9248	0,9240	47,28
60	0,9141	0,9134	52,16
70	0,8907	0,8900	
80	0,8645	0,8638	
90	0,8346	0,8339	85,70
91	0,8312	0,8305	87,01
92	0,8278	0,8271	88,32
93	0,8242	0,8235	89,67
94	0,8206	0,8199	91,04
95	0,8168	0,8161	92,43
100	0,7947	0,79405	100,00.

Вычисляя по этимъ даннымъ, находимъ, что нормальный спиртъ Гильпина $\left(0{,}82494\ \frac{15°}{4}\text{Ц.}\right)$ содержитъ 89,14 процентовъ безводнаго спирта.

Таблица Колардо дѣйствительно изображаетъ результаты Ге-Люссака, потому что она совершенно одинакова съ таблицею Рюо, [2]), который, руководясь данными, помѣщенными въ Instruction Ге-Люссака и

---

[1]) *Collardeau.* Comptes Rendus LIII. p. 925.

[2]) Annales de Chimie et de Physique 1861, T. LXIII, p. 350.

въ химіи Берцеліуса, ранѣе публикаціи Колльрдо, вычислилъ основныя данныя Ге-Люссака и они вполнѣ согласны съ тѣми, которые далъ Коллардо. Подобныхъ же выводовъ достигъ Пулье [1]), подробно разбиравшій результаты Ге-Люссака, но выводы Пулье менѣе точны, хоть и болѣе обширны.

Несмотря на общеизвѣстное совершенство опредѣленій Ге-Люссака, нельзя его результаты признать предпочтительно другимъ за болѣе близкія къ истинѣ, потому что неизвѣстны методы изслѣдованія, употребленныя имъ. Впрочемъ его результаты весьма согласны съ гильпиновыми, если ввести въ послѣдніе всѣ тѣ поправки, которыя по всей вѣроятности были введены Ге-Люссакомъ, напр. поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Такъ напримѣръ, признавъ, какъ слѣдуетъ по Ге-Люссаку, нормальный спиртъ Гильпина за 89,14%-ный, то есть полагая К = 89,14 (стр. 17) получимъ по даннымъ Гильпина:

Количество нормальнаго спирта Гильпина.	Количество воды.	Вѣсовой процентъ безводнаго спирта Ге-Люссака.	Удѣльный вѣсъ при 15° Ц. = 59° Ф., отнесенный къ водѣ при 4° съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ.
85	100	40,96	0,93712
90	100	42,22	0,93457
95	100	43,43	0,93212
100	100	44,57	0,92967
100	95	45,71	0,92724
100	90	46,92	0,92466
100	85	48,18	0,92193
100	80	49,52	0,91902
100	75	50,94	0,91593
100	70	52,44	0,91258.

По этимъ даннымъ выведемъ, что

По гильпиновымъ даннымъ при вѣсовомъ процентѣ безв. спирта.	Удѣльный вѣсъ $\frac{15°}{4°}$ Ц.	По даннымъ Ге-Люссака при томъ же процентѣ уд. вѣсъ $1\frac{5°}{4°}$ Ц.	Разность.
42,51	0,93398	0,9340	0,00002
47,28	0,92389	0,9240	0,00011
52,16	0,91320	0,9134	0,00020.

Перейдемъ теперь къ разбору новѣйшихъ алкоолометрическихъ изслѣдованій. Они всѣ были вызваны чисто практическою потребностію въ точныхъ таблицахъ, для опредѣленія достоинства спиртовыхъ жидкостей.

На первомъ мѣстѣ между новѣйшими наблюдателями должно считать два изслѣдованія, англичанъ Фоунса [2]) и Дринкуотера [3]), оба относятся къ 1847 году. Оба они, особенно же послѣдній, обратили прежде всего вниманіе на безводный спиртъ; первый нашелъ удѣльный вѣсъ его равнымъ 0,7938 $\left(\frac{60°}{60}\text{Ф.}\right)$, второй 0,793811 $\left(\frac{60°}{60}\text{Ф.}\right)$; оба изслѣдовали вліяніе времени на сжатіе и нашли, что сжатіе не измѣняется чрезъ продолжительность стоянія; оба опредѣлили удѣльные вѣса при 60° Ф., оба (повидимому, судя по мемуарамъ) не дѣлали поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ, оба наконецъ опредѣляли удѣльные вѣса смѣсей безв. спирта съ опредѣленнымъ кратнымъ процентнымъ количествомъ воды. Довѣріе къ обоимъ изъ нихъ долж-

[1]) *Pouillet*. Memoires de l'Acad. des Sciences de l'Inst. de France T. XXX, 1860 года.
[2]) *Fownes*. Philos. Trans 1847.
[3]) Joseph *Drinkwater*. Phylos. Magazine, 1848, vol. 32, p. 123.

но быть одинаковое. Изслѣдованія Фоунса обширнѣе, чѣмъ Дринкуотера, а именно, первый опредѣлилъ удѣльный вѣсъ для всѣхъ четныхъ процентовъ (слѣд. 50-ти смѣсей), тогда какъ Дринкуотеръ дѣлалъ опредѣленіе только слѣдующихъ смѣсей ½, 1, 2, 3, 4.... 10%, потомъ для 49 и 49,5% (для опредѣленія содержанія безв. спирта въ англійскомъ, закономъ установленномъ, нормальномъ или пробномъ спиртѣ). Наблюденія Дринкуотера повидимому производились съ большею тщательностію, чѣмъ Фоунса.

Чтобы судить о ихъ результатахъ, сличимъ ихъ между собою и съ Гильпиномъ.

Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{60°}{60°}$ Ф.		По Гильпину, принявъ К = 89,154%, какъ слѣдуетъ изъ изслѣдованія Фоунса.
	По Фоунсу.	По Дринкуотеру.	
0	1,0000	1,00000	1,00000
0,5	0,9991	0,99905	—
1	9981	99813	—
2	9965	99629	—
3	9947	99454	—
4	9930	99283	0,99287
5	9914	99121	—
6	9898	98963	—
7	9884	98813	—
8	9869	98668	0,98668
9	9855	98527	—
10	9841	98389	—
40	9396	—	0,93943
45	9292	—	0,92912
49	9206	92036	0,92049
49,5	9195	91930	0,91940
50	9184	—	0,91830
88	8279	—	0,82799
89	8254	—	0,82540
90	8228	—	—
100	7938	79381	—

Сличеніе данныхъ Фоунса и Дринкуотера съ данными Гильпина показываетъ, что разность ихъ не превышаетъ 0,00030, что и даетъ весьма большое вѣроятіе ихъ выводамъ. Ихъ результаты согласны въ предѣлахъ точности наблюденій Гильпина [1]).

Постараемся же опредѣлить наибольшую погрѣшность удѣльныхъ вѣсовъ и процентовъ въ разсматриваемыхъ наблюденіяхъ.

Для разбора беру наблюденія Дринкуотера, потому что они описаны болѣе подробно и еще ближе чѣмъ Фоунса къ гильпиновымъ. Дринкуотеръ опредѣлялъ удѣльные вѣса совершенно сходно съ Гильпиномъ, только его бутылка запиралась пробкою, конечно такъ, чтобъ не оставалось подъ нею воздуха.

[1]) Это сходство результатовъ Фоунса и Гильпина я замѣтилъ только послѣ окончанія всей своей работы, а до тѣхъ поръ полагалъ, судя по сравненію находящемуся у Баумхауэра (Mémoir sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau par *Baumhauer*. Amsterdam. 1860, стр. 21), что тѣ именно удѣльные вѣса, которые мнѣ нужны (около 45%), весьма различны у Фоунса и Гильпина. У Баумхауэра стоитъ, напр. при 45% Гильпинъ 9286, а Фоунсъ 9293 $\left(\frac{15°}{4°}\text{Ц.}\right)$ разность = 0,0007. Впослѣдствіи я убѣдился, что Бумхауэръ дѣлалъ весьма часто ошибки въ своихъ переводахъ и поправкахъ. Предполагая, что въ новѣйшихъ данныхъ существуютъ значительныя разнорѣчія съ данными Гильпина, я началъ первый рядъ своихъ изслѣдованій, причемъ замѣтилъ уже трудность въ полученіи безводнаго спирта, что и заставило меня обратить вниманіе на всѣ данныя, относящіеся какъ до безводнаго спирта, такъ и до смѣсей его съ водою.

Термометръ и вѣсы употреблены были большой чувствительности. Разность во взвѣшиваніяхъ не превышала 0,02 грана или 0,0013. Термометръ былъ провѣренный, нормальный, съ дѣленіями на десятыя доли Фаренгейта; слѣдовательно, наибольшую погрѣшность должно принять не болѣе 0,05° Ц. Эту же погрѣшность допустить должно, потому что до такой точности во всѣхъ опытахъ удержать одну опредѣленную температуру весьма затруднительно, а ни Дринкуотеръ, ни Фоунсъ не описываютъ особыхъ пріемовъ для установленія своей нормальной температуры 60° Ц. Объемъ стклянки Дринкуотера равнялся объему 1000,01 грана воды 60° Ц. или около 64,92 кубич. сантиметровъ.

По многимъ опытамъ, которые я лѣтъ шесть тому назадъ дѣлалъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса въ стклянкахъ съ хорошо притертыми пробками (вмѣщавшими отъ 50 до 120 к. с.), я вывелъ заключеніе, что чѣмъ шире пробки, тѣмъ неодинаковѣе въ разныхъ случаяхъ умѣщается она въ горлѣ, и при пробкѣ діаметромъ въ 7 миллиметровъ, объемъ подъ пробкою варіируетъ (при одной и той же температурѣ) на 0,008 куб. сантиметра.

Потому я полагаю, что можно съ увѣренностію считать въ опредѣленіяхъ Дринкуотера наибольшую погрѣшность въ отсчитываніи объема равную 0,005. По формулѣ IX опредѣлимъ изъ этихъ данныхъ, что погрѣшность наблюденій Дринкуотера надъ удѣльными вѣсами не должна превышать, при удѣльномъ вѣсѣ 0,92, дроби 0,00022, а при удѣльномъ вѣсѣ 0,79, она не должна быть болѣе 0,00020. Должно думать, что погрѣшность Фоунса въ удѣльномъ вѣсѣ не многимъ только превышаетъ Дринкуотера.

Погрѣшность въ процентномъ составѣ при опредѣленіяхъ Дринкуотера (и Фоунса) происходила навѣрное отъ того, что онъ стремился произвести смѣси совершенно опредѣленнаго состава, напр. въ 49%, и потому бралъ, напр., ровно 588 гр. безъ спирта и 612 грановъ воды. При этомъ взвѣшиванія его шли медленно (поглощалась влажность воздуха) и происходила ошибка по крайней мѣрѣ на одну каплю, то есть около 0,01 грамма. Потому по формулѣ VIII наибольшая погрѣшность въ процентѣ должна быть по крайней мѣрѣ ($P_2 - P = 1200$ гранамъ или 77,7 граммовъ) равна 0,025, что соотвѣтствуетъ при 50% спиртѣ разности въ удѣльномъ вѣсѣ 0,00006.

Изъ всего этого видно, что каждому изъ чиселъ Дринкуотера должно довѣрять по крайней мѣрѣ около 0,00025. То же можно сказать о Фоунсѣ. Сличеніе наблюденій ихъ обоихъ и данныхъ Гильпина, показываетъ справедливость нашихъ соображеній о наибольшихъ ошибкахъ наблюденій; потому что нигдѣ разность двухъ опредѣленій не превосходитъ 0,00030, тогда какъ случайно (+ у одного и — у другаго наблюдателя) она могла бы достичь 0,00052.

Это согласіе даетъ большое вѣроятіе тому заключенію, что въ предѣлахъ извѣстной точности и если признать безводный спиртъ Фоунса и Дринкуотера за истинно безводный, ихъ наблюденія вѣрны истинѣ.

Мэккуллохъ[1]) въ своемъ официальномъ отчетѣ объ алкоолометрическихъ изслѣдованіяхъ не доходитъ до столь опредѣленнаго вывода, потому что не дѣлаетъ надлежащихъ сличеній. Въ концѣ онъ приводитъ рядъ своихъ опытовъ, которые, впрочемъ, незаслуживаютъ столь большаго вниманія, какъ изслѣдованія двухъ его предшественниковъ, потому что, столь безводнаго спирта, какъ Фоунсъ и Дринкуотеръ, онъ не имѣлъ. Крѣпчайшій спиртъ его имѣлъ при $\frac{18°,4}{4°,2}$ Ц., удѣльный вѣсъ 0,793082, то есть при $\frac{15°}{4°}$ Ц. удѣльный вѣсъ 0,79595; тогда какъ Ловицъ имѣлъ уже спиртъ 0,794. Притомъ изъ трехъ опредѣленій, сдѣланныхъ Мэккулохомъ для безводнаго спирта, выходятъ числа значительно различныя. Первое опредѣленіе, приведенное выше, даетъ при $\frac{15°}{4°}$ Ц. удѣльные вѣса 0,79595, второе 0,785399 $\left(\frac{27°,1}{4°,2}\text{Ц.}\right)$ даетъ число 0,79565 $\left(\frac{15}{4}\text{Ц.}\right)$ и третье 0,785849 $\left(\frac{26,7°}{4,2°}\text{Ц.}\right)$ даетъ число 0,79576 при $\frac{15°}{4°}$ Ц. Подобныя же различія встрѣчаются и при другихъ процентахъ. Впрочемъ приводимъ результаты Мэккулоха для десятковъ процентовъ:

[1]) 30 th. Congress (Senate). Ex. Doc. N 50, 1 session. Reports from the Secretary of the Treasury of scientific investigations in relations to sugar and hydrometers, mode, under the superintendence of profess. A. D. Bache by professor R. S. Mc. Culloh. Wachington, 1848. Этотъ отчетъ я имѣлъ случай читать, благодаря обязательности извѣстнаго дѣятеля по алкоолометріи, г. профессора Брикса, въ Берлинѣ, лѣтомъ нынѣшняго года.

Проценты вѣса.	Удѣльные вѣса, опредѣленные гидрометромъ.	2-й рядъ такихъ же опредѣленій	Удѣльные вѣса, опредѣленные посредствомъ взвѣшиваній.	2-й рядъ такихъ же опредѣленій.
10	0,982752 (17°,4)	0,979426 (28°,4)	0,98242 (18°,3)	0,98382 (15°,2)
20	970030 (17°,3)	964766 (28,9)	96965 (18,2)	97157 (15,1)
30	955888 (17°,6)	948088 (29,7)	95575 (17,9)	95812 (15,0)
40	937657 (17°,7)	928318 (30,1)	93739 (17,7)	94030 (15,0)
50	916675 (18°,5)	906574 (30,2)	91670 (17,4)	91717 (15,1)
60	893940 (18°,0)	885792 (27,7)	89428 (17,7)	89712 (14,9)
70	870666 (18°,0)	862791 (27,3)	87080 (17,7)	87199 (14,7)
80	846596 (18°,1)	838440 (27,5)	84682 (17,7)	84994 (14,9)
90	821242 (18°,3)	813525 (26,8)	82149 (17,7)	82472 (14,9).

Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при наибольшей плотности и исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ.

Пользуясь этими данными, опредѣлимъ для примѣра удѣльный вѣсъ 90% спирта, принявъ во вниманіе опредѣленія Гильпина для измѣненія удѣльнаго вѣса съ температурою. Находимъ, такимъ образомъ, изъ четырехъ опредѣленій, что 90% спиртъ имѣетъ при $\frac{15°}{4°}$ Ц. удѣльный вѣсъ: 0,82407; 0,82387; 0,82380 и 0,82463. Разность большаго и меньшаго числа равна 0,00083, слѣдовательно наибольшая погрѣшность по крайней мѣрѣ 0,0004.

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что степень точности наблюденій Мэккулоха меньше чѣмъ Гильпина, Фоунса и Дринкуотера. Съ числами этихъ послѣднихъ данные Мэккулоха согласны въ предѣлахъ точности наблюденій и принимая во вниманіе разность въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта.

Намъ остается дать отчетъ о послѣднемъ изъ новѣйшихъ изслѣдованій — Баумхауера, дѣлавшаго свои изслѣдованія вмѣстѣ съ Ванъ-Моорзелемъ для установленія алкоолометрическихъ таблицъ въ Голландіи, послѣ того какъ Мульдеръ возбудилъ сомнѣніе въ справедливости выводовъ Траллеса [1]). Вотъ численные результаты двухъ рядовъ его опредѣленій, провѣренныхъ взвѣшиваніемъ:

Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Удѣльный вѣсъ, поправленный при $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Поправленный удѣльный вѣсъ при $\frac{15°}{4°}$ Ц.
100	0,79407	100	0,79415
93,77	81221	93,74	81252
87,68	82863	87,64	82883
81,76	84419	81,71	84373
76,05	85779	76,07	85780
70,38	87108	70,26	87144
64,90	88406	64,76	88450
59,53	89625	59,42	89692
54,32	90819	54,17	90885
49,18	91966	49,04	92025
44,19	93040	44,05	93082
39,32	93965	39,14	94071
34,55	94880	34,42	94958
29,86	95697	29,87	95727

[1]) *E. H. von Baumhauer.* Первые результаты свои онъ публиковалъ въ засѣданіи голландской академіи 25 февраля 1860 года; но при этомъ сдѣлалъ ошибку, смѣшавши объемный процентъ до смѣшенія съ объемнымъ процентомъ послѣ смѣшенія (съ обыкновенною алкоолометрическою системою). Исправивъ эту ошибку, онъ напечаталъ полную свою работу на французскомъ языкѣ въ отдѣльномъ мемуарѣ (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860) и на голландскомъ языкѣ въ Verhandelingen der konikl. Acad. van Wetenschappen. Amsterdam. T. IX, 1861.

25,30	96382	25,25	96384
20,88	96929	20,82	96979
16,51	97477	16,47	97488
12,27	98000	12,23	98012
8,08	98567	8,07	98562
4,00	99196	3,99	99191
0.	99913	0.	99913.

Посредствомъ дилатометра особаго устройства, Баумхауеръ и Ванъ-Моорзель опредѣлили также расширеніе разныхъ смѣсей (а именно перваго ряда) спирта съ водою:

Процентъ спирта по вѣсу.	Объемъ при опредѣленныхъ температурахъ, принимая объемъ при 0° = 1.					
	5°	10°	15°	20°	25°	30° Цельзія.
100	1,0052	1,0103	1,0156	1,0210	1,0265	1,0321
93,77	52	102	153	206	260	315
87,68	49	100	150	201	254	307
81,76	48	097	147	199	251	302
76,05	47	95	143	194	243	296
70,38	46	92	139	187	236	285
64,90	44	90	135	181	229	277
59,53	42	85	131	175	221	268
54,32	41	84	127	171	215	262
49,18	40	81	122	164	207	251
44,19	38	78	117	156	197	239
39,32	35	71	108	146	186	226
34,55	32	65	099	134	169	206
29,86	26	55	86	117	150	184
25,30	22	45	69	096	125	154
20,88	16	32	54	73	097	123
16,51	09	19	37	54	72	094
12,27	09	13	23	37	52	69
8,08	1,0001	05	13	24	37	53
4,00	0,9999	02	08	18	30	45
0,00	0,9999	01	08	16	29	43.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса смѣсей спирта съ водою, Баумхауеръ употреблялъ гидростатическое взвѣшиваніе при 15° стекляннаго тѣла (прикрѣпленнаго на волоскѣ), имѣющаго вѣсъ въ воздухѣ 38,9345 грамма (барометръ при 0° 758,6ᵐᵐ, термометръ 15°,3 Ц., разность термометровъ психрометра 0°,3), вѣсъ въ водѣ при 15° 26,0965 грам. Отсюда имѣемъ объемъ взвѣшиваемой жидкости около 12,865 грамма. Точность во взвѣшиваніи не превышала 0,001, потому что болѣе трехъ десятичныхъ въ опредѣленіяхъ не приводится. Погрѣшность въ объемѣ должно считать незначительною, а потому мы ею и пренебрегаемъ. Наибольшая погрѣшность въ температурѣ, судя по даннымъ Баумхауера, не можетъ быть точно опредѣлена; но какъ нигдѣ при опредѣленіи удѣльнаго вѣса не приводится температуръ съ сотыми долями градуса, то должно полагать погрѣшность температуръ около 0°,1 Ц. По этимъ даннымъ находимъ, что наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ Баумхауера не должна бы быть болѣе 0,00024.

Погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго состава можно бы опредѣлить, потому что a(P) по крайней мѣрѣ = 0,001, а количество взвѣшиваемой жидкости не было больше 95 граммовъ, потому погрѣшность въ процентѣ должно считать по крайней мѣрѣ = 0,002. Въ дѣйствительности же эта погрѣшность была

значительно больше, потому что при гидростатическомъ взвѣшиваніи спиртъ мѣнялъ свою крѣпость, потому что былъ въ открытомъ сосудѣ, а именно крѣпкій (100,95 и 90%) притягивалъ влажность, средній же терялъ спиртъ. Многіе первоначальные мои опыты научили меня избѣгать всякой точной работы со спиртами въ открытыхъ сосудахъ, и показали мнѣ, что при такой работѣ нельзя ручаться за 0,1—0,05%, потому я увѣренъ, что въ работахъ Баумхауера существуетъ погрѣшность процента по крайней мѣрѣ равная 0,05. Это и не можетъ быть иначе, потому что въ числахъ этого наблюдателя замѣтны разности, необъяснимыя другимъ способомъ, а именно: по двумъ его опредѣленіямъ для одного и того же процента, разность доходитъ до 0,00060. Такъ, напримѣръ, 1-я серія 81,76% 0,84419; 2-я серія 81,71% 0,84373, или такъ какъ при 81,7% разность на одинъ процентъ вѣса производитъ въ удѣльномъ вѣсѣ разность 0,00249, то по 2-й серіи при 81,76% удѣльный вѣсъ равенъ 0,84361, что разнится отъ 1-й серіи на 0,00058. Точно также по 1-й серіи при 34,55% удѣльный вѣсъ 0,94880, по 2-й серіи 0,94934 при 20,88 проц. удѣльныя вѣса суть 0,96929 и 0,96972.

Крѣпость нормальнаго спирта Гильшина по 1-й серіи Баумхауера опредѣляется равною 89,09, а по 2-й 89,12.

Изъ этихъ сравненій видно, что Баумхауеръ избралъ плохія средства для точнаго опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ смѣсей спирта съ водою, и что его результатамъ нельзя болѣе довѣрять, чѣмъ результатамъ кого либо изъ его предшественниковъ.

Если обратимся къ работамъ Баумхауера о расширеніи, то найдемъ еще больше поводовъ къ сомнѣніямъ Не говорю уже о томъ, что для опредѣленія служили тѣ же спирты, которые ранѣе того были подвергаемы гидростатическому взвѣшиванію, слѣдовательно уже измѣнили свою крѣпость, а обращу главное вниманіе на устройство дилатометра, служившаго для опытовъ Баумхауера. Онъ состоитъ изъ цилиндра (длиною около 6 сантиметровъ, діаметромъ въ 1 сантиметръ, емкость до 0 дѣленій 6,256 куб. сант. съ калиброванною трубкою (длина около 50 сантиметровъ), дѣленною на 300 равныхъ по длинѣ частей (емкость одного дѣленія равна 0,000767 куб. сантиметра). Внизу (если трубка съ дѣленіями обращена кверху) цилиндръ оканчивается маленькою трубкою, конецъ которой отшлифованъ и запирается кускомъ обыкновенной пробки, нажимаемой микрометрическимъ винтомъ. Это нововведеніе служитъ Баумхауеру для легкаго очищенія и промыванія прибора. Объемъ и коэффиціентъ расширенія были опредѣлены ртутью, но безъ кипяченія, а только наполненіе производилось ртутью, нагрѣтою до 150° Ц. Коэффиціентъ расширенія оказался (средній) 0,000028. Жидкость наливалась въ дилатометръ три раза, чтобы его промыть; приборъ помѣщался въ ванну при 40°—50°, вода которой перемѣшивалась вдуваемою струею воздуха; наблюденіе производилось когда термометръ показывалъ 30°, потомъ когда 25°, 20°, и т. д. до 0°. Послѣднія охлажденія производились льдомъ. Цилиндръ, въ которомъ помѣщался дилатометръ и термометръ, имѣлъ длину 60 сантиметровъ, діаметръ около 18 сантиметровъ. Въ стаканѣ подобнаго же размѣра я сдѣлалъ повтореніе опыта Баумхауера, взявши вмѣсто дилатометра приборъ употребленный мною для опредѣленія удѣльнаго вѣса (онъ далѣе подробно описанъ). Этотъ приборъ имѣетъ внутри термометръ, что и необходимо для сужденія о температурѣ внутри прибора. Взята была вода въ 45° Ц. и въ нее погруженъ приборъ, наполненный 30% спиртомъ. Температура прибора во время погруженія была 18°,3 Когда стали пропускать чрезъ воду ванны воздухъ, температура ея стала быстро падать. Чрезъ нѣкоторое время температура ванны была равна 30° Ц., но тогда температура спирта была только 28°,7; при повтореніи опыта съ замедленнымъ токомъ воздуха, температура прибора была 29°,1, когда термометръ ванны показывалъ 30°. Когда предъ пропусканіемъ воздуха приборъ нагрѣвался въ ваннѣ до 36°, то послѣ пропусканія воздуха, когда въ ваннѣ было 30°, въ приборѣ 31°,3. Когда въ ваннѣ термометръ показывалъ 25°, въ двухъ первыхъ опытахъ температура въ приборѣ была 25,2 и 25,0 (при очень медленномъ охлажденіи). Судя по этимъ опытамъ должно думать, что въ температурахъ не столь постоянныхъ, какъ 0°, Баумхауеръ дѣлалъ ошибку могущую достигнуть до 0°,5 и даже превышающую эту разность. А какъ разность на 1° производитъ въ объемѣ крѣпкихъ спиртовъ разность = 0,0010, то въ опре-

дѣленіи расширеній можно ожидать погрѣшность = 0,0005, что соотвѣтствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности отъ 0,00050 до 0,00040.

Вслѣдствіе всего выше изложеннаго, числамъ Баумхауера нельзя давать большей вѣры, чѣмъ числамъ кого либо изъ его предшественниковъ; особенно нельзя много довѣрить указанному имъ различію своихъ величинъ для расширенія, отъ вычисляемыхъ по Гильпину. Числа Баумхауера меньше (то есть удѣльнаго вѣса больше), чѣмъ Гильпиновы для высшихъ температуръ, особенно для 30°. Оно такъ и должно быть по вышеуказанной причинѣ. Разность гильпиновыхъ и баумхауеровыхъ чиселъ и навела меня на мысль сдѣлать вышеописанные опыты.

Итакъ самые точнѣйшіе изъ извѣстныхъ опредѣленій, даютъ поводъ къ сомнѣнію въ удѣльномъ вѣсѣ на 0,0002, а въ процентахъ на 0,025, а потому наибольшая погрѣшность въ сжатіи при 50% доходитъ уже вслѣдствіе этихъ только двухъ ошибокъ до 0,028. Если же принять во вниманіе большое разнорѣчіе въ показаніяхъ объ опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, и не принять окончательно ни одного изъ чиселъ, потому что не существуетъ объясненія для замѣченныхъ различій, то наибольшая погрѣшность въ сжатіи дойдетъ до 0,10 (формула VII) потому что въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта встрѣчаются разности, доходящія (при выборѣ изъ однихъ новѣйшихъ и лучшихъ наблюденій) даже до 0,00330 и весьма обыкновенна разность въ 0,0013.

Правда, что повидимому погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта имѣетъ вліяніе только на абсолютное значеніе величины сжатія, а не на опредѣленіе его наибольшаго значенія, но при вопросѣ о спиртахъ это не вполнѣ вѣрно; потому что количество спирта при этомъ опредѣляется не химическимъ путемъ, а взвѣшиваніемъ самаго спирта, а потому неувѣренность въ безводномъ спиртѣ производитъ неувѣренность и въ процентномъ составѣ. Разность удѣльнаго вѣса даже на 0,00130 при безводномъ спиртѣ соотвѣтствуетъ болѣе чѣмъ 0,4%, слѣдовательно при 50% спиртѣ увеличиваетъ погрѣшность въ процентѣ на 0,2% и, что для нашей цѣли всего важнѣе, мѣняетъ на столько же мѣсто наибольшаго сжатія. Конечно, если бы точка наибольшаго сжатія опредѣлялась легко, то есть если бы сжатіе быстро мѣнялось около своего maximum, то можно было бъ вывести довольно точныя сужденія и изъ довольно грубыхъ опредѣленій; но дѣло въ томъ, что при спиртѣ, да и при всѣхъ болѣе или менѣе хорошо изслѣдованныхъ растворахъ, сжатіе, около своего maximum'а, измѣняется весьма медленно.

Чтобы яснѣе видѣть вышеуказанный фактъ, вычислимъ по даннымъ Фоунса сжатія, происходящія отъ 36 до 56% вѣса. Удѣльные вѣса мы не исправляемъ на отношеніе къ водѣ при 4°, потому что отъ этого не происходитъ перемѣны въ сжатіи, а дѣлаемъ поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ:

Процентъ вѣса.	Удѣльный вѣсъ по Фоунсу $\frac{60}{60}$ Ф.	Удѣльн. вѣса $\frac{60}{60}$ Ф. съ попр. на взвѣшив. въ воздухѣ.	Сжатіе при 60°Ф, по даннымъ Фоунса (формула I).
0	10000	100000	0,000
36	9470	94706	3,549
38	9434	94347	3,646
40	9396	93967	3,716
42	9356	93568	3,761
44	9314	93148	3,778
46	9270	92709	3,770
48	9228	92289	3,778
50	9184	91850	3,761
52	9135	91361	3,683
54	9090	90911	3,641
56	9047	90482	3,624
100	7938	79405	0,000

Наибольшая погрѣшность въ сжатіи, зависящая отъ погрѣшности въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса смѣсей = 0,022, та часть ея, которая зависитъ отъ погрѣшности въ процентѣ не болѣе 0,006, но та часть, которая опредѣляется погрѣшностію въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта — та сравнительно весьма велика.

Очевидно, что въ предѣлахъ точности наблюденій надъ удѣльнымъ вѣсомъ, эти наблюденія довольно ясно показываютъ, что наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ 46%, но полагая это сжатіе равнымъ 3,778 и помня, что погрѣшность въ сжатіи можетъ достигнуть и даже превышать 0,06, мы можемъ думать, что всѣ числа, начиная отъ 3,72, отвѣчаютъ отъискиваемому нами наибольшему значенію, и тогда предѣлъ наибольшаго значенія будетъ отъ 40 до 51%. Такой предѣлъ такъ широкъ, что непозволяетъ дѣлать положительнаго заключенія о наибольшемъ сжатіи.

Для того чтобы съ большею положительностію судить о составѣ спирта, представляющаго наибольшее сжатіе, необходимо: 1) уменьшить погрѣшность въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса на столько, сколько позволяютъ наши средства; 2) получить увѣренность въ безводномъ спиртѣ, опредѣлить его удѣльный вѣсъ съ возможною тщательностію и объяснить замѣченныя въ немъ различія; 3) опредѣлить сжатіе при разныхъ температурахъ, чтобъ узнать, измѣняется ли положеніе точки наибольшаго сжатія съ температурою или остается постояннымъ и 4) опредѣлить составъ нормальнаго спирта Гильпина, чтобы можно было сличать отъисканныя величины съ гильпиновскими, и пользоваться его данными, единственными по своей обширности.

Вотъ эти-то задачи и имѣлъ я въ виду, предпринимая представляемое изслѣдованіе. Моя работа, стоившая мнѣ полуторагодоваго труда, вызвана была стремленіемъ — устранить сомнѣніе въ существующихъ данныхъ, разбору которыхъ я и посвятилъ часть этой главы. Рудбергъ и Коппъ, дѣлая свои заключенія о сжатіи, не обратили вниманія на опредѣленіе погрѣшностей свойственныхъ тѣмъ наблюденіямъ, которыя положены въ основаніи ихъ заключеній.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ОБЪ ОПРЕДѢЛЕНІИ УДѢЛЬНЫХЪ ВѢСОВЪ ЖИДКОСТЕЙ.

Изъ двухъ главныхъ способовъ (съ помощію вѣсовъ, какъ наиболѣе совершеннаго измѣрительнаго прибора) точнаго определенія удѣльнаго вѣса жидкостей — одинъ, а именно гидростатическій способъ, мало примѣнимъ къ изслѣдованію большей части жидкостей, потому что многія изъ нихъ значительно измѣняютъ свой удѣльный вѣсъ отъ прикосновенія съ большею массою воздуха. Гидростатическое взвѣшиваніе представляетъ кромѣ того много практическихъ невыгодъ: a) уменьшеніе чувствительности вѣсовъ, колебанію коромысла которыхъ препятствуетъ вязкость жидкостей, b) необходимость имѣть довольно большое количество жидкости, c) необходимость имѣть при вѣсахъ особыя приспособленія для производства такого взвѣшиванія, d) медленность опредѣленія, происходящая вслѣдствіе того, что единовременно должно слѣдить и за колебаніемъ вѣсовъ и за измѣненіемъ температуры жидкости и e) затрудненіе въ поправкѣ на смачиваніе и на объемъ волоска или проволоки, служащихъ для прикрѣпленія тѣла погружаемаго въ жидкость.

Эти причины заставляютъ большинство изслѣдователей обращаться къ другому способу опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ — къ способу флаконовъ. Этотъ способъ, чаще другихъ употребляющійся, есть конечно самый естественный изъ всѣхъ способовъ, потому что онъ прямо показываетъ отношеніе вѣсовъ разныхъ жидкостей взятыхъ въ равныхъ объемахъ. Главныя выгоды его суть: a) возможность употребленія малаго количества жидкости, b) возможность устраненія вліянія большихъ количествъ воздуха, c) раздѣленіе работы на два совершенно отдѣльные пріема — опредѣленіе объема при данной температурѣ и опредѣленіе вѣса, что значительно ускоряетъ ходъ точнаго опредѣленія, d) возможность производства работы на обыкновенныхъ вѣсахъ при всей ихъ нормальной чувствительности.

Въ рукахъ Реньо [1]) этотъ способъ достигъ наибольшей точности. Но пріемы Реньо имѣютъ еще много важныхъ практическихъ недостатковъ, на которыхъ я и остановлюсь, чтобы показать необходимость измѣненія въ пріемахъ опредѣленія. Опредѣленія въ приборѣ Реньо [2]) необходимо производить въ ваннѣ имѣющей весьма постоянную температуру, напримѣръ въ тающемъ льдѣ; потому что температуру жидкости невозможно опредѣлять внутри прибора. Опредѣленія въ тающемъ льдѣ, конечно, даютъ весьма точные результаты, что можно видѣть напримѣръ изъ сравненія разныхъ опредѣленій удѣльнаго вѣса ртути [3]); но часто необходимо опредѣлять удѣльные вѣса при другихъ температурахъ и при употребленіи льда во многихъ отношеніяхъ раждаются затрудненія совершенно особаго рода. Такъ напримѣръ, послѣ того какъ жидкость приметъ температуру 0°, должно установить ея уровень до черты, что требуетъ приближенія наблюдателя и прикосновенія къ прибору, а это болѣе или менѣе повышаетъ температуру верхнихъ слоевъ жидкости. Болѣе важно впрочемъ то неудобство, что послѣ установки уровня должно ждать, пока жидкость приметъ температуру окружающаго воздуха, чтобъ можно было взвѣшивать. Это

[1]) *Regnault*. Annales des Chimie et de Physique (3) IX — 338.

[2]) Приборъ этотъ состоитъ изъ стекляннаго шара (или цилиндра запаяннаго снизу) снабженнаго на верху волосною трубкою съ чертою, означающею объемъ жидкости. Поверхъ этой трубки припаяна болѣе широкая трубка, запирающаяся пробкою.

[3]) *Regnault*. Relations des experiences etc. T. 1 стр. 158 и *Neumann*. Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. München 1861 стр. 47.

можетъ повлечь къ ошибкамъ, если имѣютъ дѣло съ жидкостію сильно расширяющеюся и легко испаряющеюся, какова большая часть органическихъ жидкихъ соединеній, потому что отъ увеличенія объема нагрѣвающихся жидкости и воздуха, давленіе послѣдняго подъ пробкою значительно увеличивается, такъ что пробку подбрасываетъ, если она хорошо пришлифована. Потому необходимо оставить пробку неплотно закрытою, а это влечетъ потерю въ парахъ. Для уменьшенія этого недостатка, даютъ иногда верхней части прибора (надъ чертою) большіе размѣры, но это влечетъ другое неудобство, а именно — большое затрудненіе въ очищеніи внутреннихъ стѣнокъ этой части прибора, что должно производить пока приборъ еще находится во льду.

Если же не употреблять ледяной ванны, то необходимо при употребленіи приборовъ Реньо имѣть ванны съ постоянными температурами. Всякій, кто работалъ съ точными требованіями, знаетъ, что полученіе постоянныхъ температуръ на долгое время чрезвычайно затруднительно. Ванну, около которой дѣлаютъ наблюденія и сохраняющую обыкновенную температуру съ точностію до 0°1 Ц. имѣть легко; но если требуется ванна постоянная до 0°,01, то раждаются трудности едва преодолимыя. А для точнаго опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ, первое условіе — точное опредѣленіе температуры. Перемѣна на 1° Ц. измѣняетъ удѣльный вѣсъ спирта на 0,00084, слѣдовательно 0°,1 на 0,000084, а 0°,01 на 0,0000084. Слѣдовательно, если мы желаемъ, чтобъ погрѣшность отъ температуры не превышала этой точности, которую можно легко достичь взвѣшиваніемъ, а именно 0,000008, то мы должны ручаться въ температурахъ за 0°,01 Ц., если имѣемъ дѣло съ жидкостями, обладающими такимъ расширеніемъ, какъ спиртъ. Вышеуказанное непостоянство температуры ванны и медленность передачи температуры отъ ванны къ прибору при маломъ различіи ихъ температуръ, составляютъ главнѣйшее неудобство всѣхъ тѣхъ способовъ, при которыхъ термометръ не помѣщается внутри опредѣляемой жидкости. Чтобы получить постоянныя ванны, я пробовалъ употреблять пары низко кипящихъ жидкостей, подобно тому, какъ я употребилъ для полученія постоянныхъ температуръ при опредѣленіи расширенія жидкостей выше ихъ температуры кипѣнія [1]) но такія ванны весьма удобны для грубыхъ опредѣленій, гдѣ разность въ 0,5° не имѣетъ большаго значенія; для болѣе же тонкихъ опредѣленій они непригодны: часто при химически-чистыхъ жидкостяхъ, температура ванны втеченіи 10 минутъ мѣняется на 0°,5, что, конечно, зависитъ отъ измѣненія быстроты тока паровъ, лучеиспусканія. В. П. Глуховъ устроилъ небольшой приборъ, которымъ, по его обязательности, я также пользовался одно время. Этотъ приборъ, по моему мнѣнію, практичнѣе всякихъ другихъ для удержанія опредѣленной температуры на долгое время, если только эта температура близка къ обыкновенной. Приборъ этотъ состоитъ изъ тонкостѣннаго, болѣе или менѣе высокаго, внутри пустаго латуннаго кольца, внутренность котораго сообщается съ наружнымъ воздухомъ двумя сбоку стоящими трубками. Кольцо такъ тяжело или такъ нагружается дробью, что тонетъ въ водѣ ванны. Отверстіе кольца болѣе широко, чѣмъ тотъ приборъ, который ставится въ ванну. Это кольцо служитъ и мѣшалкою, которую необходимо имѣть при ваннахъ для постоянной температуры, и въ то же время весьма облегчаетъ удержаніе постоянной температуры въ ваннѣ, нужно только слѣдить за термометромъ ванны. Если онъ падаетъ, во внутрь кольца наливается теплая вода въ самомъ маломъ количествѣ и кольцо движется въ ваннѣ вверхъ и внизъ, чрезъ что вся масса воды въ ваннѣ скоро и равномѣрно нагрѣвается на столько, на сколько требуется, если прилито надлежащее количество теплой воды. Здѣсь всего важнѣе скорая передача малаго избытка тепла, что обусловливается тонкостію металлическихъ стѣнокъ прибора. Если термометръ ванны возвышается — уравниваніе производится чрезъ вливаніе въ кольцо холодной воды. Этотъ приборъ даетъ весьма удовлетворительные результаты даже при употребленіи малыхъ ваннъ, но требуетъ много вниманія. При употребленіи его мнѣ удавалось лѣтомъ сохранять температуру въ 20° Ц. втеченіи получаса и болѣе, съ точностію до 0,04, то есть съ колебаніями въ обѣ стороны не болѣе какъ на 0°,02 Ц. Во всякомъ случаѣ удержаніе постоянныхъ температуръ, вопросъ трудно разрѣшимый, а при употребленіи обыкновенныхъ приборовъ Реньо, затрудненіе состоитъ особенно въ томъ, что послѣдняя передача тепла совершается очень медленно. По уровню нѣтъ возможности судить, потому что при различіи въ 0°,05 въ

[1]) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie T. XIX p. 4.

приборѣ Реньо уровень остается постояннымъ на глазъ втеченіи болѣе пяти минутъ. Тамъ гдѣ о температурѣ (кромѣ 0° и 100°)жидкости, находящейся въ стеклянномъ приборѣ, судятъ по температурѣ ванны, тамъ большею частію нельзя ручаться за 0°,05.

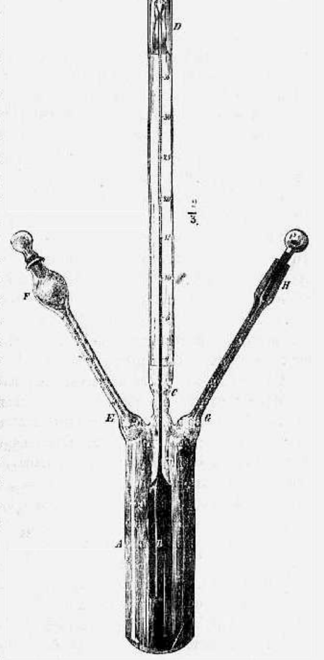
Къ неудобствамъ прибора Реньо должно прибавить затрудненіе въ его промываніи и высушиваніи, что зависитъ отъ того, что доступъ во внутрь прибора затрудненъ узкостію отверзтія и длиною трубочки. Для промыванія и высушиванія прибора Реньо, необходимо постоянно прибѣгать къ нагрѣванію и выкачиванію воздуха, если только требуется производить цѣлый рядъ опредѣленій.

Чтобы устранить нѣкоторые недостатки обыкновенныхъ флаконовъ, Гейсслеръ, въ Боннѣ, устроилъ приборъ, значительно распространенный особенно въ Германіи, подъ именемъ *пикнометра Гейсслера*. Этотъ приборъ даетъ возможность опредѣлять удѣльные вѣса при разныхъ температурахъ, потому что онъ даетъ температуру самой жидкости, по показанію термометра впаяннаго въ пробку, которою запирается самый приборъ. Кромѣ того широкаго отверзтія, въ которое вставляется пробка съ термометромъ пикнометръ Гейсслера имѣетъ тонкую вертикальную трубочку съ дѣленіями, запирающуюся колпачкомъ. Этотъ приборъ удобно очищается и высушивается, но при этихъ удобствахъ онъ имѣетъ слѣдующіе важные недостатки: вмѣстимость сосуда опредѣляется положеніемъ пробки, которая при всемъ совершенствѣ шлифовки, не всегда помѣщается въ одно и то же положеніе. Измѣряя водою вмѣстимость одного пикнометра при 0°, я нашелъ, вводя всѣ поправки, числа 23,7583; 23,7605; 23,7520 и 23,7518. Второй не менѣе важный недостатокъ прибора Гейсслера состоитъ въ томъ, что въ немъ всегда происходитъ испареніе около широкой пробки; потому что жидкость подъ пробкою подвергается давленію извнутри наружу вслѣдствіе высоты столба жидкости стоящаго въ узкой трубочкѣ. Оттого при опредѣленіи легко испаряющихся жидкостей, нельзя взвѣшивать съ точностію большею 2 — 3 миллиграммовъ — вѣсъ постоянно мѣняется. Другіе недостатки прибора Гейсслера легко устранимы: въ узкой трубочкѣ его нѣтъ расширенія, что препятствуетъ дѣлать точныя опредѣленія при низкихъ температурахъ. Притомъ приборъ обыкновенно дѣлается изъ столь тонкаго стекла и съ вогнутымъ или плоскимъ дномъ (чтобы приборъ могъ стоять), что вмѣстимость его мѣняется смотря по плотности налитой жидкости. Простой опытъ убѣждаетъ въ этомъ. Оттого съ приборомъ Гейсслера для жидкостей тяжелѣйшихъ воды, получается удѣльный вѣсъ болѣе надлежащаго, а для жидкостей легчайшихъ меньшій удѣльный вѣсъ.

Испытывая въ 1858 — 1859 годахъ разные приборы для точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкостей, я пришелъ къ заключенію о необходимости устройства новаго прибора, выполненіе котораго принялъ на себя извѣстный г. Гейсслеръ, въ Боннѣ, въ бытность мою тамъ лѣтомъ 1859 года. Описаніе этого прибора дано было въ то время, но оно недостаточно полно и съ тѣхъ поръ въ устройствѣ прибора произошли небольшія измѣненія, а потому я считаю необходимымъ вполнѣ описать этотъ приборъ, служившій мнѣ и для предлагаемаго изслѣдованія растворовъ спирта въ водѣ. Это описаніе моего прибора считаю полезнымъ распредѣлить на слѣдующія части: устройство прибора, способы опредѣленія постоянныхъ величинъ, способы опредѣленія перемѣнныхъ величинъ (то есть объема, вѣса и температуры жидкости) и способы вычисленія удѣльнаго вѣса и наибольшей погрѣшности, свойственной такимъ опредѣленіямъ.

Устройство прибора. На прилагаемомъ рисункѣ изображенъ одинъ изъ многихъ моихъ приборовъ въ томъ видѣ, въ которомъ его устройство наиболѣе соотвѣтствуетъ своей цѣли — скорому и точному опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ. Приборъ состоитъ изъ широкой стеклянной трубки A, запаянной снизу. Діаметръ ея отъ 20 до 30 миллиметровъ, толщина стѣнокъ около 1 миллиметра. Въ верхнюю часть этой трубки *впаянъ* (это и составляетъ главную трудность выполненія такихъ приборовъ) чувствительный термометръ BCD устройства Гейсслера, то есть состоящій изъ стеклянной трубки, въ которой находится шкала, начерченная на молочномъ стеклѣ, и термометрическая трубочка. Верхняя часть шкалы припаяна къ верхней части термометрической трубочки, чтобы сдѣлать относит. положеніе этихъ двухъ частей неизмѣннымъ. Верхній конецъ D запаянъ (въ прежнихъ приборахъ надѣвался колпачокъ, какъ во многихъ термометрахъ Гейсслера), чтобы устранить всякую перемѣну внутри трубки CD. Къ верхней части трубки A припаяны двѣ

предварительно калиброванныя и раздѣленныя трубки EF и GH. Одна изъ нихъ запирается тонкою длинною пробкою, входящею въ расширеніе верхняго конца, другая же имѣетъ вверху яйцевидное расширеніе, запирающееся широкою (пустою внутри) пробкою, чтобы можно было легко очищать внутреннюю полость этого расширенія. Въ нѣкоторыхъ приборахъ такія яйцевидныя расширенія находились наверху обѣихъ трубочекъ.



Вотъ главныя черты устройства. Остановимся на нѣкоторыхъ подробностяхъ.

Впаянный термометръ даетъ возможность въ каждый моментъ опредѣлять температуру жидкости, устраняетъ возможность испаренія около мѣста вставленія и остается все время на своемъ мѣстѣ. Цилиндрическій резервуаръ термометра B дѣлается по возможности длиннымъ, чтобы термометръ былъ чувствителенъ къ малымъ перемѣнамъ температуры, потому что при этомъ увеличивается поверхность передачи тепла. Длина резервуара обыкновенно равна $^2/_3$ длины трубки A; ни въ одномъ приборѣ она не менѣе $^1/_2$ длины трубки A. Шкала термометра моихъ приборовъ раздѣлена обыкновенно на пятыя доли цельзіева термометра и идетъ отъ 0° до 31 — 36° Ц. Въ нѣкоторыхъ термометрахъ дѣленія сдѣланы на $^1/_{10}$ градуса, въ приборахъ назначенныхъ для самыхъ высшихъ температуръ (100° Ц.), шкала раздѣлена только на полуградусы, потому что при температурахъ выше 40° мало возможности удержать постоянную температуру съ точностію болѣе 0°,1, а эту долю ясно можно опредѣлить и при дѣленіяхъ только на цѣлые градусы. Длина шкалы въ приборахъ назначенныхъ для температуры отъ 0° до 35° — отъ 110 до 150 миллиметровъ, слѣдовательно на каждый градусъ приходится не менѣе 2,5 миллиметра, въ нѣкоторыхъ же она доходитъ до 5 миллиметровъ. Такъ какъ отчитыванія показаній я производилъ посредствомъ трубы (катетометра), то точность прямаго отчитыванія простиралась до 0,02. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда требовалась еще большая точность, микрометромъ катетометра измѣрялась предварительно длина одного градуса, а при наблюденіи опредѣлялось тѣмъ же микрометромъ разстояніе верхней части ртутнаго столба (а именно на $^1/_3$ высоты мениска, ниже верхней черты мениска) отъ перваго ближайшаго дѣленія. Такъ, какъ микрометръ моего катетометра (сдѣланнаго Перро въ Парижѣ) даетъ $^1/_{200}$ долю миллиметра и глазъ ясно различаетъ посредствомъ трубы 0,01 миллиметра, то при этомъ измѣненіи погрѣшность въ температурѣ при отчитываніи нельзя считать выше 0°,008 Ц.

Діаметръ отверзтій въ капиллярныхъ трубкахъ EF и GH въ разныхъ приборахъ различенъ, смотря по требованіямъ прибора. Діаметръ этотъ ни въ одномъ изъ моихъ приборовъ не превышаетъ 1,7 миллиметра; обыкновенно около миллиметра, но въ нѣкоторыхъ онъ не болѣе 0,6 миллиметра. Малый діаметръ затрудняетъ (замедляетъ) наполненіе и промываніе, что вредитъ иногда не только скорости работы, но и точности результатовъ. Оттого я предпочитаю давать трубкамъ діаметръ около 1 миллиметра. Болѣе широкія трубки можно употреблять только при наблюденіи уровня жидкости въ трубочкахъ хорошею зрительною трубою, иначе

вкрадется ошибка въ отсчитываніи объемовъ бо́льшая, чѣмъ при опредѣленіи вѣса. Должно замѣтить, что затрудненіе въ точномъ измѣреніи высоты мениска не позволяетъ дѣлать скорое опредѣленіе высоты столба жидкости въ трубкѣ съ бо́льшею точностію, чѣмъ до 0,1 миллиметра, даже при употребленіи хорошо увеличивающей трубы. За столбъ высотою въ 0,2 миллиметра, можно поручиться даже при отсчитываніи простымъ глазомъ, если только на трубкѣ находятся дѣленія на миллиметры. Столбъ же воды діаметромъ въ 1 миллиметръ и высотою въ 0,1 миллиметра вѣситъ менѣе 0,0001, то есть при діаметрѣ въ 1 миллиметръ погрѣшность въ объемѣ не будетъ превышать обыкновенной чувствительности хорошихъ вѣсовъ. Если даже діаметръ отверстія трубочки будетъ = 1,5 миллиметра, опредѣленіе высоты съ точностію до 0,1 миллиметра можно считать достаточно хорошимъ при употребленіи обыкновенныхъ вѣсовъ, потому что такой столбъ воды вѣситъ только 0,00017 грамма. (Если наблюденія производятся безъ помощи трубы, то должно дѣлать трубки болѣе узкими.) Длина каждаго дѣленія на трубочкахъ обыкновенно равна миллиметру, и тогда число дѣленій около 30 или 40. На нѣкоторыхъ приборахъ дѣленія болѣе далеки и число ихъ меньше. Въ большей части случаевъ счетъ дѣленій идетъ снизу и если раздѣлены обѣ трубки, то на одной трубкѣ счетъ дѣленій служитъ продолженіемъ счета дѣленій другой трубки. Такъ на одной отъ 0 до 30; на другой отъ 30 до 60. Это сдѣлано для того, чтобы не перемѣшать стороны. Прежде припаиванія и разрѣзыванія на части, раздѣленная трубочка должна быть измѣрена ртутью, чтобъ опредѣлить емкость одного дѣленія. Только послѣ этого измѣренія трубочки разрѣзываются и припаиваются къ прибору. Употребленіе трубочекъ съ одною чертою весьма затрудняетъ работу опредѣленія удѣльнаго вѣса и она дѣлается менѣе точною, потому что тогда необходимо предъ самымъ отчитываніемъ снять жидкость ровно до черты, а это не всегда удается съ разу и во всякомъ случаѣ не можетъ быть вполнѣ точно. Потому-то я и произвожу отчитываніе объема жидкости не заботясь о приведеніи къ опредѣленному уровню, лишь бы только менискъ былъ между дѣленіями.

Весьма большое удобство при употребленіи описываемаго прибора составляютъ двѣ припаянныя трубки. Когда обѣ онѣ открыты — легко наполнять, промывать, опоражнивать и просушивать приборъ, какъ о томъ будетъ сказано далѣе. Должно замѣтить, что послѣ наполненія прибора изслѣдуемою жидкостію, во многихъ случаяхъ весьма удобно поступать такъ: наклонить приборъ въ сторону трубки GH, пока жидкость не наполнитъ всю эту трубку и тогда заткнуть эту трубку пробкою, которая конечно должна быть хорошо пришлифована и не должно, конечно, оставлять надъ пробкою пузырька воздуха. Тонкую коническую пробку, запирающую волосную трубку, можно пришлифовывать и запирать столь вѣрно, что невозможно открыть никакого различія въ положеніи пробки самыми тщательными взвѣшиваніями. Когда пробка вставлена, приборъ можно ставить въ какое угодно положеніе. Испареніе около такой тонкой и длинной пробки, какая придѣлывается къ этой трубкѣ, втеченіи даже двухъ дней при безводномъ спиртѣ, составляетъ не болѣе 0,0016, такъ что въ тѣ полчаса, которые нужны для окончанія всего опредѣленія, его можно считать ничтожнымъ. Это зависитъ конечно отъ того, что давленіе надъ пробкою будетъ при вертикальномъ положеніи прибора менѣе атмосфернаго, если въ другомъ колѣнѣ уровень будетъ ниже чѣмъ конецъ пробки въ трубкѣ GH. Но если давленіе въ трубкѣ EF будетъ больше атмосфернаго, то испареніе около пробки H значительно усиливается. Такое условіе имѣетъ опытъ, когда производится опредѣленіе удѣльнаго вѣса при низкихъ температурахъ, напр. при 0°. Когда вынутъ приборъ изъ льда, то жидкость нагрѣвается, расширяется, поднимается въ шаръ F, доходитъ до бо́льшаго уровня, чѣмъ въ трубкѣ GH, да и воздухъ въ шарикѣ F сгущается и давитъ. Тогда около H происходитъ значительное (до 0,0018 грамма втеченіи четверти часа) испареніе жидкости. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, а также и при опредѣленіи очень легко летучихъ жидкостей, должно поступать такъ: Предъ началомъ опредѣленія, когда температура жидкости и прибора уже близка къ желаемой, должно запереть пробку H такъ, чтобы она осталась сухою и чтобы подъ нею былъ воздухъ. Когда въ трубкѣ GH жидкость встанетъ на постоянное мѣсто, въ ней должно произвесть опредѣленіе положенія мениска, и потомъ опредѣлить положеніе мениска и въ трубкѣ EF. Если теперь жидкость станетъ нагрѣваться, то она сожметъ воздухъ и въ трубкѣ GH и въ трубкѣ EF, но какъ въ послѣдней останется больше воздуха, то расширяющаяся жидкость и будетъ входить въ шарикъ F, а недостигнетъ пробки H. Если приоткрыть пробку F, то давленіе газовъ въ приборѣ сравняется съ атмосфернымъ и во все время около пробки H не будетъ жидкости, а только воздухъ, потому не будетъ и испаренія. Если должно производить опредѣленія при очень низкихъ температурахъ, то объемъ одного небольшаго шарика F недостаточенъ для вмѣщенія всей расширяющейся жидкости (при нагрѣваніи отъ температуры опредѣленія объема до температуры взвѣшиванія), тогда нужно и подъ пробкою H сдѣлать такой же шарикъ, какъ это и сдѣлано у нѣкоторыхъ моихъ приборовъ [1]). Если на трубочкѣ GH нѣтъ дѣленій, то тогда для уменьшенія испаренія около пробки H, должно приборъ, вынувъ изъ льда, поставить въ такое положеніе, чтобы H было гораздо выше F, чрезъ что давленіе и испареніе подъ H уменьшается.

Чтобы окончить съ описаніемъ устройства, необходимо сказать, что стекло должно быть самой хорошей выборки, то есть не гигроскопическое и, конечно, чистое, чтобъ легко было видѣть пузырьки воздуха, капельки влажности и т. п. Пробки должны быть со всѣхъ сторонъ обпаяны, чтобы пыль не приставала къ нимъ. Наконецъ расширеніе F должно имѣть яйцевидную форму, чтобъ легко стекала жидкость и чтобъ удобно было вычищать внутреннія стѣнки катышкомъ бумаги.

Всѣ эти условія весьма хорошо выполняются г. Гейсслеромъ въ Боннѣ и его братомъ, Гейсслеромъ въ Берлинѣ, который въ бытность свою въ Петербургѣ, въ нынѣшнемъ году, также устроилъ мнѣ нѣсколько приборовъ со всѣмъ желаемымъ совершенствомъ.

Опредѣленіе постоянныхъ величинъ для каждаго прибора. Такъ какъ для опредѣленія постоянныхъ величинъ каждаго прибора, нужно производить взвѣшиванія и въ нихъ дѣлать поправки на потерю въ воздухѣ, то изученіе каждаго прибора должно было начинать съ опредѣленія наружнаго объема всего прибора. Для ясности будемъ называть эту величину воздухоизмѣщаемостію полнаго прибора. Для опредѣленія ея, во внутрь прибора наливалась до тѣхъ поръ вода, пока приборъ не переставалъ плавать на поверхности воды и начиналъ тонуть. Такое опредѣленіе, съ точностію до одного сантиграмма, производится весьма скоро и даетъ величины вполнѣ одинаковыя, съ точностію до 0,01 грамма. Бо́льшей же точности и не требуется для такого опредѣленія, потому что различіе на одинъ сантиграммъ въ вѣсѣ соотвѣтствуетъ различію въ объемѣ на одну сотую кубич. сантиметра, а вѣсъ $\frac{1}{100}$ куб. сантиметра воздуха при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ, гораздо менѣе чувствительности обыкновенныхъ вѣсовъ. Полагая, что при взвѣшиваніи мы можемъ опредѣлять даже 0,00005, то и тогда подобное опредѣленіе воздухоизмѣщаемости будетъ вполнѣ достаточно, потому что этотъ вѣсъ соотвѣтствуетъ $\frac{4}{100}$ кубич. сантиметра воздуха.

Лишь только дошли до того, что приборъ съ водою начинаетъ вполнѣ погружаться, тогда должно замѣтить температуру воды,—назовемъ ее t, должно вынуть приборъ изъ воды, вытереть и взвѣсить. Назовемъ черезъ p_1 — *истинный* (то есть поправленный на взвѣшиваніе въ воздухѣ) вѣсъ прибора, онъ равенъ вѣсу вытѣсненной воды и воздухоизмѣщаемость прибора равна вѣсу p_1, дѣленному на удѣльный вѣсъ воды при температурѣ t, что находимъ по таблицамъ. Для опредѣленія же по вѣсу въ воздухѣ p, вѣса въ безвоздушномъ пространствѣ p_1, можно здѣсь прямо употребить формулу $p_1 = p + 0{,}0012\left(p - \frac{p}{n}\right)$, гдѣ n есть удѣльный вѣсъ гирекъ служащихъ для взвѣшиванія. Эта формула совершенно точна въ предѣлѣ 0,01 грамма для всякаго прибора, объемъ котораго не болѣе 100 куб. сант., если вода и воздухъ имѣютъ обыкновенную температуру. Такъ напр. для опредѣленія воздухоизмѣщаемости прибора F [2]), онъ былъ наполненъ водой, запертъ герметически своими пробками и погруженъ въ воду. Когда онъ переставалъ плавать и началъ тонуть, тогда температура была 17,2° по термометру, истинная температура равна 17°,0; вѣсъ прибора съ водою, кажущійся, былъ равенъ 46,54 грамма, истинный равенъ 46,59, а воздухоизмѣщаемость равна $\frac{46{,}59}{0{,}99887} = 46{,}64$ куб. сантиметровъ.

Воздухоизмѣщаемость такъ мало измѣняется съ температурою и температуры взвѣшиванія такъ близ-

---

[1]) Замѣнять два малыхъ расширенія однимъ большимъ не слѣдуетъ, потому что очищеніе большаго расширенія неудобно.

[2]) По обозначенію, которое употреблено на слѣдующихъ страницахъ.

ки другъ къ другу, что далеко въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія воздухоизмѣщаемость можно принять за величину постоянную.

При каждомъ взвѣшиваніи наполненнаго прибора, внутри его поверхъ мениска остается воздухъ, а потому воздухоизмѣщаемость при каждомъ взвѣшиваніи равна воздухоизмѣщаемости полнаго прибора безъ объема воздуха, оставшагося въ приборѣ. Чтобы имѣть возможность опредѣлить эту послѣднюю величину, должно знать: емкость всего прибора, т. е. вполнѣ наполненнаго, до пробокъ, и объемъ жидкости, дѣйствительно заключающейся въ приборѣ въ моментъ взвѣшиванія, или, другими словами, должно знать воздухоизмѣщаемость пустаго прибора и объемъ жидкости, въ немъ находящейся. Число кубическихъ сантиметровъ воздуха, вытѣсненнаго при каждомъ взвѣшиваніи, равно суммѣ двухъ послѣднихъ величинъ. Такъ въ дѣйствительности я и опредѣлялъ эту величину каждый разъ. Вслѣдствіе этого мнѣ необходимо знать воздухоизмѣщаемость пустаго прибора. Для опредѣленія ея должно знать абсолютный вѣсъ прибора и вѣсъ его, наполненнаго до-верху водою. Разность обоихъ взвѣшиваній покажетъ вѣсъ воды вполнѣ наполняющей приборъ, а слѣдовательно и всю емкость сосуда. Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора, минусъ эта емкость, и покажетъ воздухоизмѣщаемость пустаго прибора.

Для опредѣленія истиннаго вѣса прибора употреблялся способъ, который описанъ далѣе; для этого же предварительнаго опредѣленія достаточно простаго взвѣшиванія сухаго прибора, съ точностію до одного сантиграмма. Назовемъ этотъ вѣсъ p. Приборъ вполнѣ наполняется водою, затыкается пробочками, такъ чтобы не осталось ни одного пузырька воздуха и взвѣшивается съ тою же точностію. Получимъ вѣсъ P. P — p покажетъ кажущійся вѣсъ заключающейся въ приборѣ воды; поправимъ его на взвѣшиваніе въ воздухѣ, приложивъ $e_1\left(P - p - \frac{P-p}{n}\right)$ [1]). Полученный истинный вѣсъ, дѣленный на удѣльный вѣсъ воды при температурѣ наблюденія, дастъ объемъ, занимаемый водою, т. е. емкость полнаго сосуда. Такъ напр. вышеназванный приборъ F пустой вѣситъ въ воздухѣ 29,60, наполненный вполнѣ водою, имѣющею температуру 17,2°, вѣситъ 60,48 граммовъ, слѣдовательно вѣсъ воды равенъ 30,88 гр., что соотвѣтствуетъ полной емкости сосуда 30,92 куб. сантиметра. Отсюда выводимъ, что воздухоизмѣщаемость пустато прибора равна 46,64 — 30,92 = 15,72 куб. сант.

Эта величина можетъ быть принята за постоянную, вслѣдствіе вышеизложенныхъ причинъ.

Когда эти величины извѣстны, то должно приступить къ опредѣленію поправокъ показаній термометра. Для этого я сравниваю его показанія съ показаніями нормальнаго термометра по способу, который будетъ приведенъ далѣе. Само собой разумѣется, что время отъ времени должно опредѣлять для каждаго прибора положеніе 0 градусовъ, чтобы по показаніямъ термометра судить объ истинной температурѣ жидкости, находящейся въ приборѣ. Должно замѣтить, что въ приборахъ снабженныхъ термометромъ, показывающимъ температуру отъ 0 градусовъ до 35 (особенно если въ верхней части термометрической трубки нѣтъ пустаго шарика), положеніе 0 градусовъ измѣняется весьма медленно и не достигаетъ величинъ большихъ 0,2°. Со временемъ положеніе 0° становится почти постояннымъ.

Для всѣхъ опредѣленій, совершаемыхъ посредствомъ каждаго прибора, необходимо нужно точно знать истинный вѣсъ прибора. Величину его я опредѣляю для каждаго прибора нѣсколько разъ и время отъ времени провѣряю. Для одного и того же прибора никогда (даже втеченіи 4 лѣтъ), разныя опредѣленія не отличались болѣе какъ на 0,0002, т. е. на ошибку взвѣшиванія, что показываетъ ничтожность измѣненій, совершающихся съ вѣсомъ прибора. Само собой разумѣется, что для этихъ, какъ и для всѣхъ другихъ взвѣшиваній, приборъ долженъ быть тщательно высушенъ внутри и снаружи. Послѣдовательныя промыванія водою (иногда со щелочами и кислотами), спиртомъ и эѳиромъ, составляютъ лучшее средство для высушиванія. Опредѣливши кажущійся вѣсъ прибора, легко переведемъ его въ истинный, зная воздухоизмѣщаемость пустаго прибора, воздухоизмѣщаемость гирь и вѣсъ одного куб. сантиметра воздуха. Способъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ изложенъ далѣе. Для примѣра привожу опредѣленія, сдѣланныя съ приборомъ A: въ 1859 году кажущійся вѣсъ прибора былъ равенъ 27,5407, вѣсъ одного

[1]) Значеніе объяснено ранѣе и будетъ разобрано подъ особою рубрикою о поправкахъ взвѣшиванія.

кубич. сантиметра воздуха былъ 0,001194, слѣдовательно истинный вѣсъ равенъ 27,5545, потому что воздухоизмѣщаемость пустаго прибора равна 14,90, а воздухоизмѣщаемость гирь равна 3,29. Второе опредѣленіе съ тѣмъ же приборомъ было сдѣлано въ мартѣ 1860 года; кажущійся вѣсъ былъ равенъ 27,5405, истинный вѣсъ равенъ 27,5544, потому что вѣсъ одного кубич. сантиметра воздуха былъ равенъ 0,001201. Третье опредѣленіе было сдѣлано въ апрѣлѣ 1863 года, кажущійся вѣсъ былъ равенъ 27,5401, истинный вѣсъ равенъ 27,5546, потому что вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха былъ равенъ 0,001233. Дальнѣйшіе примѣры считаю излишними.

За опредѣленіемъ истиннаго вѣса прибора слѣдуетъ опредѣленіе его емкости.

Въ этомъ отношеніи должно различать емкость прибора до какого либо опредѣленнаго дѣленія (большею частію до самаго верхняго) и емкость каждаго дѣленія трубочки. Первая измѣняется съ температурою, а вторую можно принять, въ предѣлахъ точности взвѣшиванія, за неизмѣнную. Объемъ жидкости помѣщающейся въ сосудѣ, каждый разъ опредѣлялся черезъ выраженіе:

$$V + ta \pm nb \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad XVI,$$

гдѣ V означаетъ емкость сосуда до опредѣленной черты при 0°, t температуру наблюденія, a измѣненіе объема V на каждый градусъ Цельзія, n сумму числа дѣленій трубочки выше (тогда +) или ниже (тогда —) той черты, до которой измѣрялся объемъ V, и, наконецъ, b означаетъ емкость каждаго дѣленія трубочки. Слѣдовательно для опредѣленія объема нужно имѣть постоянныя величины V, a и b.

Величина b, т. е. емкость каждаго дѣленія, съ легкостью опредѣляется, если выбраны цилиндрическія трубочки и онѣ (послѣ того какъ на нихъ выгравированы дѣленія) прежде припаиванія будутъ калиброваны ртутью, а потомъ уже припаяны къ сосуду. Зная вѣсъ p капли ртути, занимающей длину l сантиметровъ [1]), и зная длину m (въ сантиметрахъ) каждаго дѣленія, легко найдемъ емкость каждаго дѣленія; она равна $\frac{p.m}{d.l}$, гдѣ d означаетъ удѣльный вѣсъ ртути при температурѣ наблюденія. При 0° d равно 13,596 при 10° равно 13,572, при 20° равно 13,547 (вообще для обыкновенной температуры около 13,596 — 0,0024t).

Точное опредѣленіе величины b становится практически весьма затруднительнымъ, если трубочки уже припаяны къ прибору и предварительно не калиброваны, даже и тогда, если ихъ считать вполнѣ цилиндрическими. Затрудненіе состоитъ въ томъ, что тогда нельзя взять длинной ртутной капли и весьма неудобно производить точное опредѣленіе длины капли, послѣ того какъ трубочка укрѣплена горизонтально. Самое укрѣпленіе измѣряемой трубочки, въ горизонтальномъ положеніи, становится тогда весьма затруднительнымъ. Для этой послѣдней цѣли нужно прибѣгать къ стативу особеннаго устройства и опредѣлять горизонтальность по неподвижности капли. Послѣ долгихъ попытокъ удается иногда удержать каплю, неподвижно заперевъ посредствомъ пробочекъ обѣ трубочки или ту, въ которой производится опредѣленіе. Дальнѣйшее совершенно сходно съ опредѣленіемъ по первому способу. Когда трубочки уже припаяны, то опредѣленіе емкости каждаго дѣленія можно сдѣлать еще слѣдующимъ, хотя менѣе точнымъ, но болѣе легкимъ, способомъ. Приборъ должно вполнѣ высушить, взвѣсить, помѣстить его въ тающій ледъ (чтобъ температура была постоянна), одну изъ трубочекъ запереть, а въ другую должно осторожно впускать посредствомъ тонкой пипетки каплю воды, такъ чтобы нижній конецъ ея приходился еще на раздѣленной части трубочки. Этого можно достигнуть приотворяя запертую трубочку или предварительно чуть прикасаясь къ прибору и потомъ давая ему охладиться. Это удается послѣ нѣсколькихъ попытокъ; тогда сверху должно снять излишекъ воды, издали, посредствомъ трубы (чтобы избѣжать нагрѣванія при приближеніи) опредѣлить число дѣленій, занимаемыхъ столбикомъ воды, потомъ отворить трубочку и дать водѣ

[1]) Я производилъ это опредѣленіе, положивъ трубку вполнѣ горизонтально на особомъ статовѣ (чтобъ капля ртути не сбѣгала во время отсчитыванія, производимаго на краяхъ ея), посредствомъ микроскопа, двигающагося микрометрическимъ винтомъ, съ оборотомъ равнымъ ½ миллиметра и съ кругомъ, дѣленнымъ на 250 частей. Этотъ приборъ былъ сдѣланъ мнѣ Саллерономъ въ 1859 году для моихъ капиллярныхъ изслѣдованій.

упасть въ приборъ, который тогда и должно взвѣсить вмѣстѣ съ водою. Разность покажетъ вѣсъ воды, а слѣдовательно и объемъ опредѣленнаго числа дѣленій и каждаго дѣленія.

У первыхъ употребленныхъ мною приборовъ, они были снабжены только одною чертою, приходилось опредѣлять емкость каждаго миллиметра длины трубки и при каждомъ опредѣленіи уставлять ее вертикально. Это представляло и неудобство, и неточности. Всѣ послѣдніе приборы снабжены трубочками, предварительно калибрированными и съ дѣленіями.

Для опредѣленія объема сосуда V лучше всего принимать за такой объемъ вмѣстительность сосуда до обѣихъ верхнихъ черточекъ, если обѣ трубочки имѣютъ дѣленія, потому что чаще всего уровень жидкости находится около верхняго дѣленія. Тогда очевидно величина a, будетъ входить со знакомъ минусъ. Чтобы опредѣлить величину V, т. е. емкость сосуда при 0° до верхней черты, должно наполнить сосудъ водою, охладить до 0° и взвѣсить. Для этихъ опредѣленій была приготовляема дистиллированная вода со всевозможными предосторожностями, она собиралась въ колбу изъ тугоплавкаго стекла, гдѣ потомъ и кипятилась впродолженіи минутъ 20-ти. Во время кипѣнія колба закрывалась плотною пробкою и въ этомъ видѣ была охлаждаема, чтобы имѣть воду не содержащую въ растворѣ воздуха. Вода содержащая воздухъ, имѣетъ бо́льшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ чистая вода и это различіе простирается до 0,00003 (?). Такою водою должно наполнить приборъ и притомъ не дать возможности водѣ поглотить воздухъ. Этого легко достигнуть, погружая одну изъ трубочекъ прибора въ воду, вытягивая чрезъ другую трубочку (посредствомъ каучуковой трубки) воздухъ и при этомъ измѣнять наклоненіе прибора къ горизонту, такъ чтобы вливающаяся вода собиралась подъ поверхностію воды, уже находящейся въ сосудѣ. Воду передъ наполненіемъ сосуда должно охладить до 0°, чтобы ускорить охлажденіе воды въ приборѣ. Когда приборъ наполненъ водою, его должно помѣстить въ тающій ледъ или, еще лучше, въ снѣгъ и, когда вода приметъ температуру 0°, выбрать пипеткою и бумагою излишекъ воды, такъ чтобы уровень воды былъ немного выше верхней черты. Тогда приборъ вполнѣ окружаютъ льдомъ или снѣгомъ, оставляя только ту часть трубочки, гдѣ находится менискъ. Тогда должно наблюдать трубою положеніе мениска и если оно не измѣняется втеченіи получаса, то вода приняла температуру 0°. Тогда осторожно выбираютъ излишекъ воды бумагою, чтобы по возможности пригнать менискъ къ верхней чертѣ. Когда этого достигли, открытую трубочку должно запереть и опредѣлить, противъ котораго дѣленія находится нижняя часть мениска, а также опредѣлить высоту его. Объемъ занимаемый водою равенъ $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$, гдѣ V есть объемъ до верхней черты, b есть емкость одного дѣленія (должна быть ранѣе извѣстна), n — число дѣленій отъ верхняго дѣленія до нижней точки мениска и q — высота мениска, выраженная въ доляхъ длины дѣленія (весьма удобно если длина дѣленія равна одному миллиметру, а высота мениска опредѣляется катетометромъ съ миллиметрическою шкалою). Этотъ объемъ $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$ въ то же время равенъ истинному вѣсу d воды; дѣленному на 0,99988 (удѣльный вѣсъ воды при 0°) или умноженному на 1,00012.

$$V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right) = P \,.\, 1{,}00012,$$

слѣдовательно

$$V = P \,.\, 1{,}00012 + b\left(n - \frac{1}{3}q\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{XVII.}$$

Чтобы опредѣлить истинный вѣсъ воды, приборъ вынимаютъ изъ льда или снѣга, погружаютъ въ теплую воду, по временамъ открываютъ пробочку (для того, чтобы давленіе внутри прибора не увеличилось вслѣдствіе расширенія воды и воздуха), гдѣ и оставляютъ до тѣхъ поръ, пока приборъ не приметъ температуру воздуха. Тогда приборъ обтираютъ и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ найдется кажущійся вѣсъ прибора съ водою p.

$$P = p + e\left(c + v - \frac{p}{n}\right) - r \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{XVIII,}$$

гдѣ P — истинный вѣсъ воды; p — наблюденный кажущійся вѣсъ, e — вѣсъ одного кубическаго сантиметра

воздуха при взвѣшиваніи (объ опредѣленіи его смотри далѣе); c — воздухоизмѣщаемость пустаго сосуда (ранѣе извѣстна), v — объемъ занимаемый водою во время взвѣшиванія, $\frac{p}{n}$ — воздухоизмѣщаемость гирекъ, r — истинный вѣсъ пустаго сосуда. Для опредѣленія v достаточно въ предѣлахъ точности наблюденія (потому что v входитъ въ формулу умноженное на e), опредѣлить значеніе $\frac{p-r}{d}$, гдѣ d означаетъ удѣльный вѣсъ воды при температурѣ взвѣшиванія.

Такимъ образомъ предварительно вычисляется P, а потомъ V по формуламъ XVII и XVIII. Напримѣръ (избираю наиболѣе сложный примѣръ): приборъ F съ двумя дѣленными трубочками, положеніе нижнихъ частей менисковъ слѣдующее: 19,7, въ той трубочкѣ, которая наверху имѣетъ дѣленіе 20, а въ другой трубочкѣ, у которой наверху стоитъ 50 дѣленіе, нижняя часть мениска при 47,8 дѣленіи:

$$n = 20 - 19{,}7 + 50 - 47{,}8 = 0{,}3 + 2{,}2 = 2{,}5.$$

Высота мениска въ первой трубочкѣ равна 0,3 дѣленія, а въ другой трубочкѣ 0,4 дѣленія; слѣдовательно q равно 0,7 дѣленій. Такъ-какъ емкость каждаго дѣленія $= 0{,}00204$, то

$$b\,(n - \tfrac{1}{3}\,q) = 0{,}00204\,(2{,}5 - 0{,}2) = 0{,}0047.$$

Кажущійся вѣсъ прибора въ воздухѣ $p = 58{,}0718$, вѣсъ воздуха $e = 0{,}001185$, истинный вѣсъ пустаго сосуда 29,6112, температура взвѣшиванія 18°,0, а потому истинный вѣсъ $P = p + 0{,}001185$ $(15{,}72 + 28{,}50 - 7{,}02) - 29{,}6112 = 28{,}5047$.

А потому объемъ при 0° до 20 и 50 дѣленій

$$V = 28{,}5047 \,.\, 1{,}00012 + 0{,}0047 = 28{,}5128.$$

Теперь остается опредѣлить величину измѣненія емкости прибора на каждый градусъ Цельзія, т. е. величину a. Для точныхъ опредѣленій нельзя руководствоваться прежде извѣстнымъ коэффиціентомъ расширенія стекла, потому что этотъ коэффиціентъ измѣнчивъ. Въ моихъ приборахъ коэффиціентъ расширенія выходилъ нѣсколько менѣе обыкновеннаго, который должно считать около 0,000026 для обыкновеннаго натроваго стекла, изъ котораго и сдѣланы мои приборы. Въ моихъ приборахъ выходятъ числа отъ 0,000022 до 0,000025.

Опредѣленіе разсматриваемой величины нельзя было сдѣлать посредствомъ ртути, потому что такія опредѣленія требуютъ, чтобы ртуть была прокипячена въ приборѣ, а это здѣсь невозможно вслѣдствіе того, что термометръ назначенъ только для низкихъ температуръ и вслѣдствіе того, что при сильномъ нагрѣваніи этотъ цѣнный приборъ легко лопается.

Слѣдовательно остается одно средство опредѣлить измѣненіе объема съ температурою посредствомъ воды. Такія опредѣленія были бы нетолько самыми удобными, но и достаточно точными, если бы намъ было столь же хорошо извѣстно расширеніе воды, какъ расширеніе ртути [1]; къ сожалѣнію, показанія на этотъ счетъ весьма различны, сравнительно съ точностію, возможною для нашего времени. Изъ лучшихъ наблюденій должно было сдѣлать выборъ. Я принялъ въ своихъ опредѣленіяхъ таблицу Коппа, а именно:

---

[1]) Эти опредѣленія для температуръ отъ 0° до 30° были бы даже точнѣе, чѣмъ опредѣленія со ртутью, потому что въ этомъ предѣлѣ коэффиціентъ расширенія воды меньше чѣмъ ртути.

Температура по Цельзію.	Удѣльный вѣсъ воды, принимая воду при 4° за 1.	Температура по Цельзію.	Удѣльный вѣсъ воды, принимая воду при 4° за 1.
0°	0,99988	16	0,99903
1	0,99993	17	0,99887
2	0,99997	18	0,99869
3	0,99999	19	0,99851
4	1,00000	20	0,99831
5	0,99999	21	0,99810
6	0,99997	22	0,99789
7	0,99994	23	0,99766
8	0,99989	24	0,99742
9	0,99983	25	0,99717
10	0,99975	26	0,99691
11	0,99966	27	0,99664
12	0,99956	28	0,99637
13	0,99945	29	0,99608
14	0,99932	30	0,99579.
15	0,99918		

Считаю необходимымъ замѣтить, что во всѣхъ своихъ физикохимическихъ изслѣдованіяхъ я держался этихъ величинъ расширенія воды. Въ прошломъ году мнѣ сдѣлалась извѣстна статья Миллера [1]), въ которой онъ, при установленіи вѣса англійскаго фунта, сводитъ численныя опредѣленія, сдѣланныя въ отношеніи къ водѣ, дѣлаетъ выборъ, интерполируетъ численныя данныя по способу наименьшихъ квадратовъ и находитъ, что на основаніи нынѣ извѣстныхъ опредѣленій вѣроятнѣйшая формула измѣненія объемовъ воды есть слѣдующая (справедлива до 25°):

$$\lg V_t = 32{,}72\,(t - 3{,}945)^2 - 0{,}215\,(t - 3{,}945)^3.$$

По этой формулѣ объемы опредѣляются значительно различные отъ данныхъ Коппа:

Температуры.	По Коппу.	По формулѣ Миллера. Логарисмъ.	По формулѣ Миллера. Число.
4°	1,00000	0,0000000	1,00000
14°	1,00068	0,0003089	1,00071
24°	1,00259	0,0011426	1,00263.

Предпочесть выводъ Миллера выводамъ Коппа я не могъ, потому что въ результатахъ перваго приняты и числа Пьера, наблюденія котораго, какъ я не разъ могъ убѣдиться самъ, менѣе заслуживаютъ довѣрія, чѣмъ числа Коппа. Такъ-какъ погрѣшность всѣхъ этихъ опредѣленій довольно велика, то безъ дальнѣйшей провѣрки нельзя было однихъ чиселъ предпочесть другимъ иначе, какъ опираясь на довѣріе къ наблюдателю. Оттого я оставилъ у себя цифры Коппа. Но окончивъ и свѣряя свои результаты, я прихожу къ заключенію о томъ, что данныя Коппа менѣе вѣроятны, чѣмъ выводъ Миллера. Къ сожалѣнію, теперь уже весьма затруднительно сдѣлать во всей работѣ надлежащія исправленія, но они впрочемъ могутъ быть сдѣланы съ результатами, то есть безъ передѣлки всей работы, какъ я вскорѣ покажу, а теперь приведу факты, показавшіе мнѣ, что выводъ Миллера болѣе достовѣренъ, чѣмъ Коппа.

Уже было упомянуто, что для моихъ приборовъ, употребляя числа Коппа, получались коэффиціенты расширенія отъ 0,000022 до 0,000025. Вотъ примѣры: Приборъ D. Емкость при 0° до верхней черты 25,5432 к. с., емкость при 15°,17 Ц. опредѣлена изъ слѣдующихъ данныхъ: исправленный вѣсъ воды,

[1] *W. H. Miller.* Philos. Trans. III — 1856.

при $n - \frac{1}{3}q = 1{,}7$ дѣленія, равенъ былъ $= 25{,}5292$ граммамъ; емкость при 28°,56 опредѣлена по даннымъ: $P = 25{,}4612$ при $n - \frac{1}{3}q = 2{,}3$ дѣленія. Для этого прибора b, то есть емкость одного дѣленія $= 0{,}00044$ к. с. Отсюда по даннымъ Коппа находимъ:

$$\text{Объемъ при } 15°{,}17 = \frac{25{,}5292}{0{,}99915} + 0{,}0007 = 25{,}5516$$

$$— \quad — \quad 28°{,}56 = \frac{25{,}4612}{0{,}99621} + 0{,}0010 = 25{,}5591.$$

Отсюда опредѣляемъ, что измѣненіе объема всего сосуда на 1° Ц. отъ 0 до 15° = 0,000554
отъ 15 до 28° = 0,000557.

А по этимъ даннымъ находимъ, что коэффиціентъ расширенія

$$\text{отъ } 0 \text{ до } 15° = \frac{0{,}000554}{25{,}54} = 0{,}0000217$$

$$\text{отъ } 15 \text{ до } 28 = \frac{0{,}000557}{25{,}54} = 0{,}0000218,$$

съ наибольшею погрѣшностію 0,0000016.

Точно также найдемъ коэффиціентъ расширенія другихъ приборовъ, а именно для прибора C 0,0000232 для прибора E 0,0000249, для прибора H 0,0000235, и т. д.

Если теперь вмѣсто данныхъ Коппа поставимъ данныя Миллера, то получимъ другіе коэффиціенты расширенія. Если по даннымъ Коппа v есть объемъ воды при 15°, а по даннымъ Миллера онъ равенъ $v + m$, то коэффиціентъ расширенія получится:

$$\text{по Коппу } \frac{P \,.\, v - V_0}{t \,.\, V_0};$$

$$\text{по Миллеру } \frac{P \,.\, (v + m) - V_0}{t \,.\, V_0}.$$

$$\text{Разность обоихъ} = \frac{Pm}{t \,.\, V_0} \text{ или} = \frac{m}{t};$$

По Коппу при $t = 15°$, $v = 1{,}00082$, по Миллеру 1,000854, слѣдовательно $m = 0{,}000034$, а потому для 15° коэффиціентъ расширенія увеличится для каждаго прибора на 0,0000023 и тогда будетъ гораздо ближе къ коэффиціенту расширенія стекла, находимому по расширенію ртути.

Впрочемъ эта поправка имѣетъ совершенно одинаковое значеніе для всѣхъ полученныхъ мною данныхъ, а потому можетъ быть введена прямо въ результаты. Замѣчу теперь только, что точныя данныя объ расширеніи воды имѣютъ столь важное значеніе для многихъ физическихъ изслѣдованій, что желательно сколь возможно скорѣе имѣть болѣе совершенное изслѣдованіе объ этомъ предметѣ, чѣмъ тѣ, которые имѣются до сихъ поръ. Если дозволитъ время и обстоятельства, я займусь вскорѣ этимъ предметомъ, который при всей кажущейся простотѣ представляетъ огромныя трудности.

Измѣненія объема V съ температурою, удобнѣе выражать посредствомъ увеличенія всего объема, а не одного кубическаго сантиметра. Для этого нужно опредѣлить объемъ сосуда при разныхъ температурахъ; если V есть объемъ при 0°, а V_t объемъ при температурѣ t, то:

$$a = \frac{V_t - V}{t}.$$

Въ предѣлахъ точности возможной для наблюденій этого рода, величина a неизмѣнна. Различныя опредѣленія даютъ числа, измѣняющіяся неправильно; а потому, для опредѣленія болѣе вѣроятной величины, должно брать среднее изъ многихъ опредѣленій. Для каждаго изъ приборовъ я опредѣлялъ величину a, по крайней мѣрѣ четыре раза, и именно болѣе всего при t отъ 15 до 20°; потому что большинство опредѣленій производилось при этихъ температурахъ. Для каждаго прибора были производимы опредѣленія и при температурахъ около 30°. Замѣчательно, что эти послѣднія опредѣленія, при всей тщательности наблюденія, давали *обыкновенно* величины a, немного меньшія, чѣмъ опредѣленія при обыкновенной тем-

пературѣ, что должно приписать неточности таблицъ для расширенія воды; потому что, во всѣхъ извѣстныхъ случаяхъ, съ увеличеніемъ температуры коэффиціентъ расширенія увеличивается, а не уменьшается.

Первое опредѣленіе величины V_t производилось обыкновенно тотчасъ послѣ вышеописаннаго опредѣленія величины V и по способу вполнѣ съ нимъ сходному. Приборъ послѣ взвѣшиванія, которымъ кончается опредѣленіе V, помѣщался въ большой сосудъ съ водою, долго стоявшею при комнатной температурѣ. Я старался лучше имѣть ванну болѣе теплую, чѣмъ окружающій воздухъ, чѣмъ болѣе холодную; потому что болѣе теплая вода сжимается при взвѣшиваніи, отчего изъ прибора не такъ легко происходитъ выдѣленіе водяныхъ паровъ и потеря отъ этой причины уменьшается. Приборъ должно погружать въ ванну такъ, чтобы и бо́льшая часть трубочекъ находилась въ водѣ, но чтобы менискъ можно было видѣть поверхъ края сосуда; оттого сосудъ долженъ быть до краевъ наполненъ водою. Чтобы по возможности предохранить ванну отъ потери и поглощенія теплоты, я окутывалъ ванну шерстяною матеріей. Въ ванну помѣщался чувствительный термометръ, разумѣется сличенный съ нормальнымъ, какъ и термометръ прибора. Когда оба термометра показывали почти одну температуру, тогда изъ подъ пробки вынимался излишекъ воды, а также часть воды изъ трубочки; шарикъ, находящійся надъ трубочкою, высушивался внутри бумагою, пробка запиралась и тогда начиналось настоящее опредѣленіе. Волосокъ трубы устанавливался на нижнюю точку мениска, чтобы замѣтить, измѣняется ли температура прибора или остается постоянною. Если температура ванны только на доли градуса отличается отъ температуры окружающаго воздуха и если температура этого послѣдняго не подвергается быстрымъ перемѣнамъ, то легко имѣть большую ванну, неизмѣняющую своей температуры даже на $^{2}/_{100}$ градуса втеченіи часа, или полуторыхъ, если только ванна окружена худымъ проводникомъ *и наблюдатель находится отъ нея вдали.* Приближеніе (безъ прикосновенія) наблюдателя при моей металлической ваннѣ,—вмѣщающей около 10 литровъ воды,—измѣняетъ втеченіи 10 минутъ температуру ея, по крайней мѣрѣ, на 0,08°; при стеклянной ваннѣ, вмѣщающей около 5 литровъ, даже окруженной шерстяною матеріей, втеченіи минутъ десяти происходитъ измѣненіе даже большее 0,1°; а потому для болѣе точныхъ наблюденій необходимо удаленіе наблюдателя и увеличеніе объема ванны, назначаемой для обыкновенныхъ температуръ. Когда положеніе мениска въ трубочкѣ установится, то есть втеченіи минутъ двухъ или трехъ менискъ замѣтно не передвигается, тогда необходимо, прежде чѣмъ начать отчитываніе, наблюсти температуру ванны и температуру прибора по термометрамъ и только тогда начать отчитываніе, когда обѣ эти температуры различаются не болѣе какъ на двѣ или три сотыхъ градуса. Иногда кажущееся постоянство въ менискѣ происходитъ оттого, что переходъ теплоты измѣняется; напримѣръ, если первоначально приборъ нагрѣвался отъ ванны (температура ванны была выше температуры прибора), а потомъ отъ пониженія температуры ванны, и тогда, когда оно начинаетъ распространяться на приборъ, настаетъ въ немъ кажущееся постоянство температуры. Тогда разные слои жидкости въ приборѣ имѣютъ разную температуру и точныхъ опредѣленій при этомъ производить нельзя, а потому объ постоянствѣ температуры жидкостей должно судить по постоянству трехъ признаковъ: стоянія мениска, по термометру прибора и по термометру ванны. Достигнуть совершенной одинаковости показаній обоихъ термометровъ невозможно, потому что окончательное уравненіе температуры происходитъ чрезвычайно медленно и ожидая его должно продлить опытъ, что сопряжено со случайностями, тѣмъ болѣе, что температура самой ванны не вполнѣ постоянна. Чтобы соединить практическое удобство съ точностію, я поступалъ слѣдующимъ образомъ. При погруженіи прибора въ ванну всегда наблюдалось, чтобы температура прибора была немногимъ *ниже* температуры ванны, и отчитываніе производилось тогда, когда менискъ становился постояннымъ и когда показаніе термометра прибора было *ниже* показанія термометра въ ваннѣ. Менискъ становится постояннымъ уже тогда, когда различіе температуръ не превышаетъ 0,04. При такомъ различіи, передача тепла чрезвычайно медленна, такъ что втеченіи минуты (а это время достаточно для отчитыванія) не происходитъ перемѣны уровня даже для безводнаго спирта, имѣющаго большой коэффиціентъ расширенія, а тѣмъ болѣе для воды.

Отчитываніе состоитъ въ опредѣленіи: 1) разстоянія нижней части мениска отъ верхней черты, выраженнаго въ дѣленіяхъ трубочки; 2) высоты мениска, выраженной въ тѣхъ же доляхъ, и 3) въ отчиты-

ваніи термометра при приборѣ. Показанія термометра ванны хотя и записывались, но не служили для опредѣленія; они необходимы только для сужденія о постоянствѣ температуры.

Очевидно, что

$$V_t = \frac{p}{d} + b\left(n - \frac{1}{3}q\right),$$

гдѣ означенія тѣ же, что и въ формулѣ XVII и гдѣ d означаетъ удѣльный вѣсъ воды при исправленной температурѣ наблюденія. Истинный вѣсъ воды, заключающейся въ приборѣ, P, опредѣлялся по формулѣ XVIII, только v опредѣлялось, конечно, по выраженію

$$v = \frac{P - r}{d} \cdot d',$$

гдѣ d' есть удѣльный вѣсъ воды при температурѣ взвѣшиванія, а d при температурѣ наблюденія.

Для опредѣленія V_t при температурѣ около 30°, употреблялись тѣже самые пріемы, какъ и для обыкновенныхъ температуръ, только ванна бралась еще бо́льшая и, вслѣдствіе еще меньшихъ шансовъ на постоянство ванны, допускалось различіе въ показаніяхъ термометровъ равное 0,1°; но при этомъ конечно наблюдалось, чтобы менискъ былъ постояненъ. Этотъ моментъ настаетъ довольно скоро послѣ погруженія въ ванну и его не должно пропустить, потому что иначе температура ванны будетъ ниже температуры прибора и тогда уже нельзя имѣть данныхъ, параллельныхъ съ тѣми, которыя получаются при обыкновенной температурѣ. Если случайно моментъ постоянства мениска при низшей температурѣ прибора будетъ пропущенъ, то приборъ должно вынуть, дать ему чуть охладиться и потомъ снова погрузить въ ванну.

Чтобы показать, до чего достигаютъ различія въ опредѣленіяхъ объемовъ, производимыхъ такимъ образомъ, привожу результаты шести опредѣленій, сдѣланныхъ надъ приборомъ B. Въ 1859 году для этого прибора было опредѣлено:

Измѣненіе объема на каждый 1° Ц. отъ	0 до 15°;	a = 0,000541
» » »	15 до 30°	530
» » »	0 до 20°	536
» » »	20 до 30°	527.

Въ 1863 году, когда съ приборомъ B получались для безводнаго спирта данныя не вполнѣ согласныя съ другими, и когда я полагалъ, что это происходитъ отъ какой-либо неточности въ опредѣленіи величины a, этого прибора, были сдѣланы два новыхъ опредѣленія:

измѣненіе объема на 1° Ц. отъ	0 до 15°	a = 0,000533
	15 до 20°	a = 0,000509.

А потому значеніе a, получается въ предѣлахъ точности то же что, и по первымъ четыремъ опредѣленіямъ. Среднее = 0,000529.

Самыя большія различія въ опредѣленіи a, получились для прибора F, имѣющаго объемъ при 0° = 28,5128, а именно отъ 0,000653 до a = 0,000713. Принято среднее изъ 4-хъ опредѣленій a = 0,000668. Здѣсь произошли столь большія разности отъ того, что трубочки были широки, дѣленія на нихъ длинны и приходилось отчитывать на двухъ трубочкахъ; слѣдовательно, ошибка въ объемѣ въ два раза болѣе чѣмъ при отчитываніи на одной трубкѣ.

Неточности въ опредѣленіи величины a, оказываютъ свое вліяніе для температуръ между 0° и обыкновенною температурою и для температуръ выше обыкновенной. Для 0° и для обыкновенной температуры они ничтожны, потому что удѣльный вѣсъ при 0° можно отнести къ водѣ при 0°, а потомъ перевести къ водѣ при 4°, зная удѣльный вѣсъ воды при 0°; тоже относится и къ обыкновенной температурѣ; а какъ опредѣленія вѣса воды, помѣщающейся въ приборѣ, именно и производилось при 0° и при обыкновенной температурѣ, то дѣля вѣсъ вещества помѣщавшагося въ сосудѣ, на вѣсъ воды въ немъ помѣщающейся при томъ же t°, мы бы получили точный удѣльный вѣсъ тѣла при t°, отнесенный къ водѣ при t°, а умно-

*

жая его на D_t (удѣльный вѣсъ воды при t°, принимая воду при 4° за 1), получили бы удѣльный вѣсъ тѣла при t° отнесенный къ водѣ при 4°.

Ту же самую величину мы получали дѣля полученный вѣсъ жидкости на объемъ $V_t = V + at$. По первому способу, удѣльный вѣсъ S при температурѣ t°

$S = \frac{P}{Q} \cdot D_t$; гдѣ P вѣсъ жидкости, Q вѣсъ воды при t° и D_t удѣльный вѣсъ воды;

а по второму

$$S = \frac{P}{V+at} = \frac{P}{V_t} = \frac{P}{\frac{Q}{D_t}} = \frac{P}{Q} D_t.$$

А потому въ опредѣленіяхъ при 0° и обыкновенной температурѣ не заключается ошибки, находящейся въ a, и если заключается постоянная ошибка, въ этихъ и всѣхъ другихъ опредѣленіяхъ, то только вслѣдствіе неточнаго знанія удѣльнаго вѣса воды при разныхъ температурахъ. А какъ всѣ наши дальнѣйшіе выводы изъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ различныхъ смѣсей спирта съ водою совершенно одинаково зависятъ отъ этого опредѣленія удѣльнаго вѣса воды, то указанная неточность и не должна имѣть вліянія на ту законность, для содѣйствія къ открытію которой и былъ предпринятъ нашъ трудъ. Если когда нибудь будутъ извѣстны точныя величины D'_t удѣльныхъ вѣсовъ воды, то всѣ мои данныя для удѣльныхъ вѣсовъ можно легко поправить, раздѣляя на D_t (удѣльные вѣса, приведенные на стр. 40) и умножая на D'_t.

Такъ какъ нѣтъ возможности привести всѣ численныя данныя, относящіяся до каждаго опредѣленія удѣльнаго вѣса, а необходимо дать, кромѣ полнаго описанія способовъ, численныя данныя, которыя легли въ основаніе опредѣленій, то я и привожу почти при каждомъ опредѣленіи удѣльнаго вѣса, указаніе на тотъ приборъ, въ которомъ было сдѣлано опредѣленіе, а здѣсь привожу всѣ тѣ постоянныя величины, которыя служили для вычисленія удѣльныхъ вѣсовъ при всѣхъ моихъ опредѣленіяхъ.

Для каждаго прибора были опредѣлены, по вышеописаннымъ способамъ: 1) воздухоизмѣщаемость всего прибора, предполагая его вполнѣ наполненнымъ жидкостью; 2) воздухоизмѣщаемость пустаго прибора, т. е. то число кубич. сантиметровъ, которое занимаютъ масса прибора и заключенный въ немъ (въ термометрѣ и пробкахъ) воздухъ; 3) истинный вѣсъ пустаго прибора, опредѣленный по способу, указанному на стр. 36; 4) емкость прибора до верхней черты при 0°, выраженная въ кубическ. сантиметрахъ и опредѣленная по способу стр. 38; 5) измѣненіе этого объема на одинъ градусъ Цельзія, или та величина, которая на предъидущихъ страницахъ называлась a; 6) емкость одного дѣленія трубочки, или та величина, которая названа нами b. Наконецъ для каждаго прибора указываемъ 7) поправку показаній термометра, для перевода ихъ къ истинной температурѣ. Въ концѣ главы будетъ описанъ способъ употребленный для этого.

Приборъ A.

Сдѣланъ Гейсслеромъ, въ Боннѣ, въ 1859 году; на трубочкѣ только одна черта и при наблюденіяхъ опредѣлялось катетометромъ разстояніе (въ миллиметрахъ) нижней части мениска отъ черты. Термометръ отъ 3° до + 39°. Этотъ приборъ я употреблялъ только въ началѣ работы, также какъ и приборъ B. Для этого прибора приноровленнаго къ опредѣленію при обыкновенной температурѣ, были опредѣлены слѣдующія постоянныя величины:

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	= 33,29 куб. сант.
» пустаго »	= 14,90 »
Истинный вѣсъ пустаго прибора . .	= 27,5545 грам.
Емкость при 0° до черты	= 18,3136 куб. сант.
Измѣненіе ея на 1° Ц.	= 0,000400 »
Емкость одного миллиметра трубочки .	= 0,002131 »

Поправка термометра:

	1859 года.	1860 года.	1863 года.
при 0°	— 0,08	— 0,11	— 0,28
при 95°	— 0,07	— 0,11	— 0,28
при 30°	— 0,05	— 0,08	— 0,25

Приборъ B.

Тѣ же замѣчанія, что и для прибора A.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	= 37,83 куб. сант.
» пустаго »	= 14,81 »
Истинный вѣсъ пустаго прибора . .	= 31,3498 грам.
Емкость при 0° до черты	= 22,3895 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц.	= 0,000529 »
Емкость одного миллиметра трубочки .	= 0,001726 »

Поправка термометра:

	1859 года.	1860 года.	1863 года. мартъ.	1863 года. апрѣль.
при 0°	— 0,15	— 0,19	— 0,33	— 0,33
при 15°	— 0,16	— 0,20	— 0,33	— 0,33
при 30°	— 0,14	— 0,19	—	—

Приборъ C.

Сдѣланъ Гейсслеромъ, въ Боннѣ, въ 1863 году, дѣленія на одной изъ трубочекъ ихъ 30, длина каждаго дѣленія 1 миллиметръ, термометръ отъ — 5° до + 32°.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	= 27,11 куб. сант.
» пустаго »	= 11,00 » »
Истинный вѣсъ пустаго прибора . .	= 22,7533 грам.
Емкость при 0° до верхней черты . .	= 16,0477 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц.	= 0,000372 куб. сант.
Емкость одного дѣленія	= 0,00106 куб. сант.

Поправка термометра:

	Іюнь, 1863 года.	Мартъ, 1864 года.
при 0°	= — 0,03	— 0,15
при 15°	= — 0,04	— 0,16
при 30°	= — 0,04	— 0,16.

Приборъ D.

Тогда же полученъ и тѣ же признаки. Только термометръ отъ — 8° до + 39°, каждый градусъ какъ во всѣхъ предъидущихъ, дѣленъ на 5 частей.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	= 39,94 куб. сант.
» пустаго »	= 13,52 »
Истинный вѣсъ пустаго прибора .	= 27,7602 грам.
Емкость при 0° до верхней черты .	= 25,5432 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц.	= 0,000555 » »
Емкость одного дѣленія	= 0,00044 » »

Поправка термометра:

	Іюнь, 1863 года.	Мартъ, 1864 года.
при 0°	= + 0,02	— 0,10
при 15°	= + 0,02	— 0,10
при 30°	= + 0,02	— 0,10.

Приборъ E.

Тогда же полученъ. На трубочкѣ 40 дѣленій длиною въ миллиметръ, термометръ отъ 5° до + 31°, каждый градусъ дѣленъ на 10 частей.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора = 59,50 куб. сант.
» пустаго » = 16,43 » »
Истинный вѣсъ пустаго прибора . . = 38,6197 грам.
Емкость при 0° до верхней черты . . = 42,1878 куб. сант.
Измѣненіе ся на 1° Ц. . . . . = 0,001051 » » »
Емкость одного дѣленія . . . . . = 0,000435 » »

Поправка термометра.

	Іюнь, 1863.	Декабрь, 1863.	Мартъ, 1864.
при 0°	— 0,04	— 0,82	— 0,11
при 15°	— 0,04	— 0,82	— 0,11
при 30°	— 0,04	— 082	— 0,11.

Приборъ F.

Сдѣланъ Гейсслеромъ въ С.-Петербургѣ въ началѣ 1864 года; обѣ трубочки съ 20 дѣленіями, длина 20 дѣленій 35 миллиметровъ, термометръ отъ — 27° до + 35°, каждый градусъ раздѣленъ на 5 частей. Этотъ приборъ служилъ главнымъ образомъ для опредѣленій при низшихъ температурахъ.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора = 46,64 кубич. сантим.
» пустаго » = 15,72 » »
Истинный вѣсъ » » = 29,6112 грам.
Емкость при 0° до верхнихъ чертъ = 28,5128 кубич. сантим.
Измѣненія ся на 1° Ц. = 0,000668 » »
Емкость одного дѣленія = 0,00204 » »

Поправка термометра.

при — 0° — 0,21
при — 20° — 0,27 (?)
при + 20° — 0,19.

Приборъ G.

Сдѣланъ около того же времени; имѣетъ двѣ трубочки, каждая съ 20 дѣленіями, длина 20 дѣленій 35 миллиметровъ, термометръ отъ — 10° до + 100°; длина каждаго градуса 1,6 миллиметра, градусы раздѣлены пополамъ; этотъ приборъ служилъ только для немногихъ опредѣленій удѣльнаго вѣса спирта при высшихъ температурахъ.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора = 49,93 куб. сант.
» пустаго » = 18,30 »
Истинный вѣсъ » » = 29,8903 гр.
Емкость при 0° до верхней черты = 30,0537 к. с.
Измѣненіе ся на 1° Ц. (опредѣлено при 100°) = 0,000765 »
Емкость одного дѣленія = 0,00204. »

Поправка термометра:

при 0° — 0°,15
при 20° — 0,05
при 50° + 0,15
при 100° + 0,25.

Я имѣю кромѣ того другіе приборы, но они не были употреблены для предлагаемой работы. Для точнѣйшихъ опредѣленій преимущественно были употребляемы приборы D и E.

Способъ опредѣленія удѣльнаго вѣса посредствомъ вышеописанныхъ приборовъ. При опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса различныхъ химическихъ соединеній, представляются часто затрудненія, на первый взглядъ маловажныя, но въ сущности оказывающія большое вліяніе на точность результатовъ. Главными препятствіями, затрудняющими точное опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ, служатъ: 1) способность очень многихъ тѣлъ поглощать влажность воздуха; такое свойство имѣетъ, напр., безводный спиртъ и спирты, содержащіе мало воды; 2) способность многихъ тѣлъ растворять въ себѣ воздухъ, причемъ удѣльный вѣсъ, конечно, измѣняется; крѣпкіе спирты обладаютъ этой способностью въ сильной степени; 3) значительная потеря отъ испаренія. Эта причина оказываетъ особенно рѣзкое вліяніе при опредѣленіи смѣсей не одинаково летучихъ тѣлъ; какъ напр. смѣсей воды и спирта; 4) окисляемость многихъ соединеній въ прикосновеніи съ кислородомъ воздуха, что, впрочемъ, не имѣетъ мѣста при опредѣленіи удѣльнаго вѣса смѣсей спирта съ водою; 5) трудность полученія постоянныхъ температуръ.

Для устраненія этихъ причинъ неточностей, необходимѣе всего дѣлать опредѣленія возможно быстро и по возможности устранять доступъ воздуха, по крайней мѣрѣ новыхъ его количествъ. Во время самаго наполненія прибора: должно употреблять всѣ предосторожности; такъ напр. безводный спиртъ достаточно только одинъ разъ перелить изъ одного сосуда въ другой въ воздухѣ, чтобы удѣльный вѣсъ его увеличился на 0,0006 и даже гораздо болѣе. Достаточно оставить безводный спиртъ втеченіи ½ часа въ прикосновеніи съ влажнымъ воздухомъ, чтобы его удѣльный вѣсъ увеличился еще на большую величину.

Манипуляціи, предшествующія опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ, состояли въ слѣдующемъ:

Приборъ промывался и вполнѣ высушивался внутри. При моихъ приборахъ это дѣлается очень легко. Въ одну изъ трубочекъ вмѣсто пробки вставляется пришлифованный конецъ колѣнчатой трубочки, а на другую трубочку прибора надѣвается конецъ каучуковой трубки. Открытый конецъ приставленной стеклянной трубки погружается въ жидкость, назначаемую для промыванія, а изъ каучуковой трубки высасывается воздухъ, что и заставляетъ втекать жидкость въ приборъ. Когда нальется желаемое количество жидкости, тогда отнимаются стеклянная и каучуковая трубки, приборъ запирается и взбалтывается. При изслѣдованіи спиртовъ употреблялось промываніе водою, спиртомъ и эѳиромъ. Когда приборъ промытъ этимъ послѣднимъ, то его легко высушить. Для этого на одну изъ трубочекъ прибора надѣвается каучуковая трубка, другой конецъ которой идетъ къ трубкѣ съ хлористымъ кальціемъ и къ обыкновенному мѣху, употребляемому для работы со стекломъ. Внутри каучуковой трубки положена вата, для того чтобы токъ воздуха не унесъ въ приборъ пыли. Нѣсколько качаній мѣха продуваютъ весь эѳиръ изъ прибора. Окончательное удаленіе паровъ эѳира легко замѣтить по прекращенію эѳирнаго запаха того воздуха, который выходитъ изъ свободной трубочки прибора. Иногда случается, что капли эѳира долго остаются въ нижнихъ частяхъ прибора, тогда къ этой части прибора прикладываютъ руку, эѳиръ испаряется и уносит-

ся токомъ воздуха. Промываніе и высушиваніе кончается минуты въ 2 или въ 3. Высушенный приборъ, конечно, тотчасъ запирается пробками.

Вслѣдъ за тѣмъ приборъ наполнялся жидкостію, которая предварительно, по возможности, лишена воздуха. Для того чтобы при этомъ наполненіи не произошло поглощенія влажности и уменьшилось испареніе, переливаніе производилось изъ запертыхъ сосудовъ слѣдующимъ образомъ. Въ стклянку, содержащую спиртъ, вставляется по возможности скоро пробка, въ которую вправлены трубочка съ хлористымъ кальціемъ и колѣнчатая трубка. Конецъ ея, погружаемый въ сосудъ, долженъ быть длинный, такъ чтобы погружался въ жидкость. Другой конецъ ея надъ пробкой загнутъ и пришлифованъ къ отверзтію одной изъ трубочекъ прибора. Эта изогнутая трубка предварительно высушивается. Когда пробка съ обѣими трубками вставлена, тогда на пришлифованный конецъ колѣнчатой трубки прикрѣпляется приборъ посредствомъ одной изъ своихъ трубочекъ. Ранѣе того на другую трубочку прибора надѣвается каучуковая трубка, кончающаяся хлорокальціевою трубкою. Вытягивая воздухъ изъ послѣдней, т. е. разрѣжая его въ приборѣ, легко заставить жидкость изъ стклянки переливаться въ приборъ. Измѣняя наклоненіе оси прибора къ горизонту, по мѣрѣ накопленія жидкости и соразмѣряя быстроту втеканія жидкости, легко достигнуть того, что она не будетъ вливаться въ приборъ струею и чрезъ то не будетъ приходить въ прикосновеніе съ большой массой воздуха. Когда для опредѣленія удѣльнаго вѣса бралась смѣсь спирта съ водою, тогда переливаніе жидкости изъ стклянки въ приборъ производилось не черезъ вытягиваніе воздуха изъ прибора, а обратно, чрезъ сгущеніе воздуха вдуваніемъ его въ стклянку. Такъ поступалъ я для того, чтобы имѣть меньшую потерю отъ испаренія спирта. Такимъ образомъ переливаніе производилось въ сухой атмосферѣ, при ограниченномъ доступѣ сухаго воздуха и жидкость бралась изъ нижнихъ слоевъ стклянки. При наполненіи, конечно, наблюдалось, чтобы въ приборѣ не осталось большихъ пузырьковъ воздуха, что легко достигается при нѣкоторомъ навыкѣ. Какъ только жидкость наполнила приборъ, снимаютъ каучукъ съ одной изъ трубочекъ, запираютъ этотъ конецъ пробкой и тогда отдѣляютъ приборъ отъ колѣнчатой трубки и запираютъ другую трубочку пробкой. Если предназначалось производить опредѣленія при 0°, то жидкость въ стклянкѣ предварительно была охлаждаема.

Самое опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ должно начинать соблюденіемъ того условія, чтобы жидкость совершенно наполняла приборъ, т. е. чтобы ниже черточекъ прибора не оставалось пузырьковъ воздуха. Если употреблялся приборъ съ одною раздѣленною трубочкою, то необходимо наблюдать, чтобы подъ пробкою другой трубочки не осталось пузырька воздуха. Если онъ тамъ находится, то открываютъ пробку, наклоняютъ сосудъ такъ, чтобы жидкость дошла до краевъ трубочки и тогда запираютъ пробкою. При слабыхъ спиртахъ, въ особенности начиная съ 40% спирта, часто остаются внутри прибора мелкіе пузырьки воздуха, которые современемъ скопляются въ верхнихъ частяхъ прибора; ихъ должно своевременно удалить. Когда приборъ такимъ образомъ наполненъ, его должно подогрѣвать или охлаждать до температуры ванны. Вслѣдствіе причинъ, объясненныхъ выше, я постоянно наблюдалъ однообразныя условія: приборъ при погруженіи въ ванну имѣлъ низшую температуру, чѣмъ температура ванны. Когда опредѣленія производились при 0°, тогда предварительное охлажденіе ниже 0° производилось посредствомъ смѣси льда или снѣга съ солью или вовсе не производилось предварительнаго охлажденія, потому что ванна изъ льда очень длительна.

Опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ производились преимущественно при 0°, при обыкновенной температурѣ и при температурахъ около 10, 20 и 30°. Для безводнаго спирта и для спиртовъ, представляющихъ наибольшее сжатіе, дѣланы были опредѣленія и при низкихъ температурахъ, а именно около — 20° и — 10°. Для безводнаго спирта было сдѣлано нѣсколько опредѣленій при температурахъ отъ 30° до 75°. Для температуръ между 0° и 75° служили большія водяныя ванны, соотвѣтственныхъ температуръ. Ванна каждый разъ окружалась худыми проводниками тепла. Для температуръ выше 25° и ниже 15° употреблялась большая ванна, вмѣщающая около 25 литровъ воды, чтобы черезъ увеличеніе количества воды, по возможности, замедлить перемѣну температуры. При температурахъ весьма отличныхъ отъ обыкновенныхъ, втеченіи тѣхъ 10 — 15 минутъ, когда приборъ находился въ ваннѣ, температура ея мѣнялась не болѣе какъ на 0,5°. Для опредѣленій при 0°, употреблялся ледъ или снѣгъ. Для температуръ ниже 0°, употреблялась большая ванна изъ смѣси льда или снѣга съ солью. Впрочемъ, такая ванна не даетъ достаточно равномѣрнаго охлажденія и потому опредѣленія при этихъ температурахъ содержатъ въ себѣ ошибку по крайней мѣрѣ на 0,5°.

Ванны каждый разъ наполнялись до самаго верха и приборъ укрѣплялся въ срединѣ ванны такъ, чтобы большая часть трубочекъ была погружена въ ванну. Тотчасъ около него укрѣплялся термометръ ванны и притомъ такъ, чтобы его шарикъ былъ около средины прибора. Передъ погруженіемъ прибора ванна перемѣшивалась, а для ваннъ непостоянныхъ перемѣшиваніе производилось и во время самаго опредѣленія. Если опредѣленія производились при температурѣ отличной отъ обыкновенной, то около термометра прибора укрѣплялся третій термометръ, необходимый для поправки температуры наблюденія, какъ о томъ сказано будетъ далѣе, въ статьѣ объ опредѣленіи температуры.

Когда термометръ прибора покажетъ температуру очень близкую къ температурѣ ванны (а именно низшую), тогда вынимается пробка изъ раздѣленной трубочки, тонкою пипеткою выбирается излишекъ жидкости, пропускною бумагою снимается слой жидкости, приставшій внутри къ верхнимъ частямъ трубочки и уровень жидкости доводится до такого положенія, чтобы менискъ находился между дѣленіями трубочки. Заперевъ пробку (которая обтирается), должно перейдти къ трубѣ и посредствомъ ея слѣдить за приборомъ. Я слѣдовалъ при этомъ обыкновенно слѣдующему порядку: сперва отчитывалъ и записывалъ температуру ванны, потомъ температуру прибора и тогда наводилъ микрометрическимъ винтомъ нить трубы на нижнюю часть мениска, закрѣпивъ трубу нажимнымъ винтомъ катетометра. Тогда легко было замѣчать, остается ли менискъ неподвижнымъ, или поднимается вверхъ. Если уже началось опусканіе мениска, то я вынималъ приборъ и немного охлаждалъ его, а потомъ начиналъ опредѣленіе снова. Если замѣчалось повышеніе мениска, то слѣдилъ за нимъ, двигая микрометрическій винтъ катетометра, пока менискъ не устанавливался неподвижно втеченіи, примѣрно, полуминуты. Этотъ моментъ не должно упускать. Немедленно слѣдуетъ записать положеніе нижней точки мениска, отчитать показанія термометра прибора и потомъ снова навести трубу на менискъ и опредѣлить высоту его въ доляхъ дѣленій трубочки. Во время этихъ манипуляцій, менискъ не мѣняетъ своего положенія, если только надлежащій моментъ не пропущенъ: это происходитъ оттого, что тогда совершается послѣдняя передача тепла *отъ ванны прибору*. Въ этотъ моментъ температура прибора на 0,02 (при обыкновенной температурѣ) — 0,05 (при температурахъ, отличающихся отъ обыкновенныхъ) ниже температуры ванны. Когда опредѣлены вышеназванныя показанія, приборъ должно вынуть и, если температура ванны отлична отъ обыкновенной, погрузить въ другую ванну, чтобы привести къ обыкновенной температурѣ. Если первая ванна была холодная, то должно приотворять пробку трубочки съ дѣленіями, чтобы дать выходъ расширяющемуся воздуху. Когда приборъ приметъ температуру воздуха вѣсовъ, его должно вынуть изъ ванны, тщательно обтереть и помѣстить подъ колпакомъ вѣсовъ. Никогда не должно взвѣшивать до тѣхъ поръ, пока температура прибора не сравнялась (съ разностію на 0,5°) съ температурою вѣсовъ, потому что иначе нельзя производить точнаго взвѣшиванія, т. е. нельзя уравновѣсить приборъ гирями, потому что приборъ ежеминутно измѣняется въ кажущемся вѣсѣ отъ измѣненія температуры воздуха, который онъ вытѣсняетъ. Сравненіе показаній термометровъ при приборѣ и при вѣсахъ даетъ возможность легко наблюдать вышеизложенныя условія. Когда температуры сравняются, должно приступить немедля къ взвѣшиванію.

По даннымъ наблюденнымъ въ ваннѣ (а именно по температурѣ прибора, и по объему, высотѣ и положенію мениска) вычисляется объемъ, какъ такъ указано на стр. 37. Остается знать вѣсъ жидкости, чтобы опредѣлить удѣльный вѣсъ при температурѣ наблюденія.

Объ взвѣшиваніи. Для всѣхъ моихъ взвѣшиваній въ предлагаемой работѣ употреблены были вѣсы сдѣланные въ 1859 году Саллерономъ, въ Парижѣ. Они отличаются простотою устройства при чувствительности. Чашки ихъ на крючкахъ, а не на призмахъ, длина коромысла 40 сантиметровъ, длина стрѣлки 25 сантиметровъ. При нагрузкѣ отъ 100 — 200 граммовъ на каждую чашку, они показываютъ отклоненіе равное двумъ дѣленіямъ при перевѣсѣ 0,0005. При нагрузкѣ менѣе 100 граммовъ, на каждой чаш-

кѣ, одинъ миллиграммъ перевѣса замѣтенъ по отклоненію на пять дѣленій, такъ что при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ моихъ приборовъ, чувствительность вѣсовъ должно считать равною 0,1 миллиграмма. При многократномъ взвѣшиваніи одного и того же предмета, послѣ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ, никогда не замѣчалось разности болѣе 0,0002, что показываетъ значительное достоинство устройства вѣсовъ. Мнѣ не разъ приходилось испытывать вѣсы, снабженные боковыми призмами, одинаково чувствительные съ моими вѣсами и даже болѣе чувствительные и ни одни не давали результатовъ болѣе согласныхъ при многократномъ повтореніи, чѣмъ на 0,0002. Правда, что для этихъ вѣсовъ я производилъ отчитыванія простыми глазами и, находясь около вѣсовъ, а при моихъ вѣсахъ я производилъ отчитыванія трубою, но все-таки замѣчаемыя различія весьма велики, противу ожиданія. Ихъ должно приписать неодинаковости положенія боковыхъ призмъ или крючковъ при разныхъ взвѣшиваніяхъ. Опуская призмы на мѣсто, механизмъ вѣсовъ обыкновенно не ставитъ ихъ на совершенно одно и то же мѣсто, чѣмъ легко и объясняются замѣчаемыя различія. Въ моихъ вѣсахъ при остановкѣ только закрѣпляется коромысло противъ качаній, а чашки не поднимаются. Это не вредитъ вѣсамъ, потому что чашки весьма легки и висятъ на тонкихъ платиновыхъ проволокахъ. Для устраненія колебанія, подъ ними придѣланы вращающіяся кисточки, осторожное прикосновеніе которыхъ и останавливаетъ колебанія.

При каждомъ взвѣшиваніи, когда уклоненіе стрѣлки не было болѣе одного или двухъ дѣленій, я удалялся отъ вѣсовъ и наблюдалъ показаніе стрѣлки трубою. Нагрузка менѣе одного сантиграмма производилась крючкомъ, вѣсящимъ 0,01 грам. Черезъ перемѣну положенія крючка, опредѣлялись малыя разности вѣса. Я употребилъ этотъ способъ, потому что имъ скорѣе достигается конечный результатъ, чѣмъ способомъ качаній, когда требуемая точность находится вполнѣ въ предѣлѣ чувствительности вѣсовъ. Мои вѣсы ясно показываютъ 0,1 миллиграм. Способомъ качаній и повторенныхъ взвѣшиваній я бы могъ опредѣлить и меньшую долю вѣса, но не стремился этого сдѣлать, потому что во всѣхъ остальныхъ частяхъ опредѣленій (напр. въ отчитываніи объемовъ и температуръ) была допущена ошибка по крайней мѣрѣ соотвѣтствующая 0,1 м. грам. и еще потому, что различныя взвѣшиванія одного и того же предмета часто различались на 0,1 миллиграмма. Положивъ крайнимъ предѣломъ точности взвѣшиванія 0,1 миллиграмма, я направилъ главное усиліе на то, чтобы до этой степени чувствительности имѣть, по возможности, вполнѣ точные результаты. Чтобы достигнуть этого, я обратилъ особенное вниманіе на: 1) провѣрку разновѣсокъ; 2) способъ взвѣшиванія и 3) поправку взвѣшиванія относительно безвоздушнаго пространства.

Механикъ Саллеронъ, въ Парижѣ, доставилъ мнѣ, по особому заказу, разновѣски тщательно провѣренныя имъ съ нормальными парижскими разновѣсами. Я просилъ его не золотить разновѣсы, потому что мало надѣялся на позолоту при частомъ употребленіи. До грамма разновѣсъ былъ латунный, одинъ граммъ платиновый, особенно сличенный съ оригинальнымъ граммомъ (не знаю впрочемъ какимъ?). Онъ-то и служилъ мнѣ для провѣрки. Доли грамма до 0,01 изъ платины. Прежде всего я опредѣлилъ удѣльные вѣса моихъ гирь при температурѣ около 20° Ц. Гиря въ одинъ граммъ имѣла удѣльный вѣсъ 8,278; первая гиря въ 2 грамма 8,283; другая гиря въ 2 грамма того же удѣльнаго вѣса 8,283; гиря въ 5 граммовъ 8,289; въ 10 граммовъ одна 8,270, другая 8,273; гиря въ 20 граммовъ 8,283; въ 50 граммовъ 8,271. Изъ этого можно было заключить, что большихъ пустотъ нѣтъ. Ошибка въ наблюденіи не превышала 0,008; разность въ удѣльномъ вѣсѣ, конечно, зависитъ отъ обработки. Такъ какъ объемъ наибольшей гири въ 50 гр. не болѣе 6,06 кубич. сантиметровъ, и какъ вѣсъ такого количества воздуха около 0,0072 грамма, то разность замѣченная въ удѣльномъ вѣсѣ не имѣетъ вліянія на вѣсъ въ предѣлѣ чувствительности моихъ вѣсовъ, а потому я принялъ удѣльный вѣсъ моихъ латунныхъ гирь за $n = 8,275$ (среднее изъ всѣхъ, пропорціонально массѣ). Удѣльный вѣсъ платиновыхъ гирекъ я считалъ для круглости счета за 20, хотя въ дѣйствительности онъ больше, но такъ удобнѣе считать и ошибки нѣтъ. По этимъ даннымъ составилась таблица:

Гиря.	Воздухоизмѣщаемость $\frac{p}{n}$	Гиря.	Воздухоизмѣщаемость.
1	0,1208		
2	0,2417	6	0,7251
3	0,3625	7	0,8459
4	0,4834	8	0,9668
5	0,6042	9	1,0876.

Поэтому каждый разъ легко было опредѣлить воздухоизмѣщаемость гирь. Напримѣръ полученъ вѣсъ 75,3978, воздухоизмѣщаемость гирь

для 70 — 8,459,
для 5 — 0,604,
для 0,39 — 0,020.
9,08 кубич. сантиметровъ.

Когда опредѣлены были удѣльные вѣса, должно было сравнить гири, что я и сдѣлалъ въ Гейдельбергѣ въ 1860 году. Сперва исходя изъ платиноваго грамма я сравнилъ, способомъ двойнаго взвѣшиванія и счета отклоненій стрѣлки при колебаніяхъ, этотъ граммъ съ суммою всѣхъ низшихъ гирекъ (0,5; 0,2; 0,1 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,01 и 0,01) и нашелъ, что разность не достигаетъ (среднее изъ 3-хъ взвѣшиваній) 0,00008, что соотвѣтствуетъ отклоненію на 0,9 дѣленія (вѣсы были предъ опытомъ установлены на наибольшую чувствительность). Мелкія гири были тяжелѣе грамма. Продолжая такъ же съ подраздѣленіями, я дошелъ до того, что опредѣлилъ въ гирькѣ 0,2 перевѣсъ $= 0,00005$. Съ возможною тщательностію я старался снять этотъ излишекъ. Послѣ новой провѣрки оказалось, что мнѣ удалось снять этотъ перевѣсъ почти совершенно вѣрно. Въ прочихъ гиряхъ чувствительной погрѣшности я не открылъ. Сличивъ еще разъ граммъ съ суммою всѣхъ мелкихъ гирь, я опредѣлилъ разность въ вѣсѣ столь малую, что она едва оказывалась на моихъ вѣсахъ. Должно быть я чуть-чуть перепилилъ гирю 0,2. Я не стремился до большей точности и потому не опредѣлялъ погрѣшностей въ мелкихъ гиряхъ. Сумма погрѣшностей всѣхъ мелкихъ гирь не будетъ никакъ достигать 0,00005. Тогда я провѣрилъ граммовую латунную гирю, — она оказалась тяжелѣе платиноваго грамма на 0,00010, а по различію воздухоизмѣщаемостей должна быть тяжелѣе на 0,00009; слѣдовательно была вѣрна въ предѣлѣ точности. Двуграммовыя гири тоже оказались съ погрѣшностію, впадающею въ предѣлъ чувствительности. Пятиграммовая и десятиграммовая гири обѣ были тяжелѣе надлежащаго около на 0,0001. Я старался снять приблизительно это количество (дѣлавши пробы на другой гирѣ) и въ гирѣ 5 граммовой успѣлъ сдѣлать, а въ гирѣ 10 граммовой снялъ болѣе, но она стала легче надлежащей менѣе чѣмъ на 0,0001, по четыремъ опредѣленіямъ на 0,00005, но такія разности при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ неощутимы. Гиря 20 граммовая оказалась совершенно вѣрною. Гиря 50 граммовая была тяжелѣе суммы всѣхъ гирь на 0,00038. Я снялъ излишекъ, но она осталась еще чуть тяжелѣе всѣхъ остальныхъ гирь. Боясь сдѣлать ту же ошибку, что и при гирѣ въ 10 граммовъ, я оставилъ ее съ этимъ перевѣсомъ, который опредѣлилъ изъ 3-хъ взвѣшиваній равнымъ 0,00026; слѣдовательно вся поправка въ гирѣ 50 граммовой $= - 0,0002$. Каждый разъ, когда употреблялась эта гиря, отнималось отъ отчитываемаго вѣса 0,0002 грамма. Такимъ образомъ я принялъ вѣса моихъ гирь за норму и хотя осталась погрѣшность въ гиряхъ, но она не превосходила ни при одной комбинаціи 0,0001 грамма.

Когда въ 1863 году я началъ свои изслѣдованія спиртовъ и хотѣлъ вновь провѣрить гири, то оказалось, что мои вѣсы въ нынѣшнемъ ихъ состояніи уже не столь чувствительны, а именно уставивъ ихъ на наибольшую чувствительность, они при перевѣсѣ 0,0003 давали отклоненіе только на 1,8 дѣленія, тогда какъ новые они давали при этомъ отклоненіе болѣе 3-хъ дѣленій, при нагрузкѣ до 5 грам. При этой чувствительности оказалось, что несмотря на то, что на нѣкоторыхъ гиряхъ явились малыя пятнышки окиси и несмотря на то, что они въ этотъ промежутокъ часто были въ дѣлѣ (кромѣ платиноваго грамма)

ихъ вѣсъ сохранился неизмѣнымъ въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ. 100 граммовая гиря, которую я вновь получилъ, была провѣрена и оказалась меньше нормы на 0,0008, что и было принимаемо во вниманіе при ея употребленіи.

Хотя эта двукратная провѣрка гирь и стоила мнѣ много труда, но по крайней мѣрѣ послѣ нея я получилъ увѣренность въ томъ, что отъ гирь не происходитъ какой-либо значительной ошибки.

Для взвѣшиванія при опредѣленіи удѣльнаго вѣса жидкостей невозможно, да и излишне было бы, искать такой точности, какая возможна при взвѣшиваніи такихъ постоянныхъ предметовъ, какъ напримѣръ гири. Если нѣкоторые наблюдатели и даютъ 8 и 7 десятичныхъ при опредѣленіи удѣльнаго вѣса жидкостей, то это не ведетъ ни къ чему, потому что уже въ 5-й и 6-й, а еще чаще и въ 4-й десятичной обыкновенно заключается погрѣшность.

При взвѣшиваніяхъ, необходимыхъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, я обращалъ главное вниманіе на устраненіе грубыхъ ошибокъ, оказывающихъ вліяніе на десятыя доли миллиграмма, но старался по возможности увеличить быстроту взвѣшиванія. Не описываю тѣхъ разнообразныхъ попытокъ, которыя дѣлалъ въ этомъ отношеніи, но прямо привожу описаніе тѣхъ двухъ способовъ, которые дали лучшіе результаты при испытаніи и которые употреблялись при работѣ.

Стремиться къ полному уравненію длины плечъ коромысла я считаю всегда безполезнымъ, когда желаютъ вѣрно взвѣшивать до предѣла чувствительности вѣсовъ, а потому я употреблялъ способъ двойнаго взвѣшиванія, и именно въ двухъ его видоизмѣненіяхъ: прямой способъ Борда и слѣдующій другой способъ. На одну чашку, A, вѣсовъ, кладется столь большая (напримѣръ 100 гр.) гиря (вѣрныхъ разновѣсовъ), болѣе которой не придется взвѣшивать (вѣсы устанавливаются на наибольшую чувствительность при этой нагрузкѣ), а на другую чашку, B, *грузъ* (изъ другихъ, болѣе грубыхъ, разновѣсовъ), уравновѣшивающій эту гирю. Это уравненіе производится со всею возможною тщательностію. Когда приходится взвѣшивать, то грузъ помѣщается на чашку B, предметъ на чашку A и на нее же кладутся гири до тѣхъ, поръ пока не уравновѣсятъ груза, лежащаго на чашкѣ B. Вѣсъ положенный на чашку A будетъ равенъ той гирѣ (напр. 100 граммовъ), которая первоначально лежала на этой чашкѣ, слѣдовательно вѣсъ предмета равенъ этому вѣсу, безъ вѣса тѣхъ гирекъ, которыя вновь положены до уравновѣшиванія. Этотъ способъ взвѣшиванія имѣетъ слѣдующія выгоды: онъ требуетъ каждый разъ только одного взвѣшиванія, слѣдовательно сокращаетъ время и уменьшаетъ наибольшую погрѣшность, могущую происходить отъ двукратнаго взвѣшиванія; кромѣ того этотъ способъ дастъ возможность установить вѣсы для опредѣленной чувствительности и всегда работать при совершенно одной чувствительности вѣсовъ.

Часть моихъ опредѣленій, а именно всѣ предварительныя работы при опредѣленіи безводнаго спирта были произведены по этому способу; но въ скоромъ времени должно было его оставить, убѣдившись въ томъ, что съ вѣсами, разъ установленными, происходятъ иногда и *со временемъ* какія-то перемѣны, причину которыхъ мнѣ не удалось открыть [1]). Тогда я обратился къ обыкновенному способу двойнаго взвѣшиванія, который представляетъ больше ручательства, чѣмъ вышеописанный способъ въ томъ, что во время взвѣшиванія въ вѣсахъ не произошло перемѣны. Даже если случайно температуры обоихъ плечъ коромысла и не будутъ вполнѣ одинаковы, то и тогда это неокажетъ вліянія на результаты двойнаго взвѣшиванія, если оба взвѣшиванія скоро слѣдуютъ другъ за другомъ; потому что перемѣна температуры одного изъ плечъ коромысла во всякомъ случаѣ будетъ весьма медленна, если только нѣтъ грубыхъ вліяній. Поступалъ я именно такъ: на одну

---

[1]) Въ началѣ Іюня я установилъ свои вѣсы такъ, что 100 граммовъ однихъ разновѣсокъ совершенно уравновѣшивали 100 граммовъ другихъ разновѣсокъ; на слѣдующіе дни предъ началомъ работы я провѣрилъ установку — оказалась совершенно вѣрною. Чрезъ недѣлю я повторилъ провѣрку и замѣтилъ разность = 0,0008, на другой день она была равна 0,0012. Тогда я оставилъ вышеописанный способъ. Я полагалъ, что замѣченное обстоятельство зависитъ отъ неполной равномѣрности металла обоихъ плечъ коромысла, расширяющихся не совершенно одинаково при перемѣнѣ тепла. Разсматривая свой журналъ нахожу, что температура тѣхъ первыхъ дней, въ которые я устанавливалъ и дѣлалъ провѣрку, была (при взвѣшиваніи, подъ футляромъ вѣсовъ) 18 и 19° Ц., а въ тѣ дни, когда я замѣтилъ вышеупомянутое неравенство, она была 20 и 22° Ц. Этимъ до нѣкоторой степени подтвердилось мое предположеніе, но оно не вѣроятно. Если бы коэффиціентъ линейнаго расширенія одного плеча былъ равенъ 0,0000190, то нужно было бы, чтобы коэффиціентъ расширенія другаго плеча былъ = 0,0000250, чтобы при разности въ 4° Ц. произошла разность въ вѣсѣ на 0,0010, при длинѣ плеча = 20 сантиметрамъ и нагрузкѣ 100 граммовъ. Это невозможно.

чашку ставилъ (устроивъ, между нитями поддерживающими чашку, кольцо для удержанія термометра прибора въ вертикальномъ положеніи) приборъ, на другую клалъ грузъ (изъ ряда непровѣренныхъ разновѣсокъ), до грубаго уравновѣшенія; окончательное же уравновѣшеніе производилъ крючкомъ [1]). Когда достигалось равновѣсіе, тогда замѣчалъ температуру прибора, снималъ его и на мѣсто него клалъ мои провѣренныя разновѣски. При каждомъ взвѣшиваніи наблюдалось, чтобы не было причинъ измѣненія температуры [2]), а потому сосудъ съ жидкостью предварительно нагрѣвался или охлаждался до температуры вѣсовъ, свѣчи или лампы удалялись отъ вѣсовъ, а при послѣднихъ минутахъ взвѣшиванія и я самъ отходилъ отъ вѣсовъ и слѣдилъ за ихъ колебаніемъ въ трубу, поправлялъ положеніе крючка и вновь отходилъ. Только при соблюденіи этихъ условій можно, при прочихъ благопріятныхъ условіяхъ, взвѣшивать точно въ предѣлѣ чувствительности вѣсовъ, если въ этотъ предѣлъ входятъ десятыя доли миллиграммовъ. Изучивъ свои вѣсы, я имѣлъ возможность послѣ двухъ или трехъ перемѣнъ положенія крючка помѣщать его вѣрно съ точностію до полумиллиграмма, остальныя доли я опредѣлялъ по числу дѣленій шкалы, на которые отклоняется стрѣлка при колебаніяхъ. Замѣчу при этомъ, что многократные опыты показали мнѣ, что при этомъ я никогда не ошибался на десятую долю миллиграмма. Переносить же крючокъ пока не дойдешь до равновѣсія, мѣшкотно; а сокращеніе времени, кромѣ всѣхъ другихъ выгодъ, было даже вполнѣ необходимо при изслѣдованіи спиртовъ, потому что нѣтъ средства сохранить данную спиртовую смѣсь долго вполнѣ неизмѣнною. Разныя попытки, которыя я дѣлалъ для этой цѣли, были напрасны, если дѣло шло о спиртѣ болѣе крѣпкомъ, чѣмъ въ 80% вѣса. Запаять можно было безопасно, но послѣ раскрытія, запаянный сосудъ былъ очень неудобенъ для безопаснаго извлеченія жидкости изъ этого сосуда. Послѣднее наблюденіе колебаній продолжалось до тѣхъ поръ, пока колебанія недѣлались малыми, то есть пока дуга описываемая стрѣлкою не была равна 4 — 5 дѣленіямъ. Каждое взвѣшиваніе продолжалось такимъ образомъ не болѣе пяти минутъ, что зависѣло отъ того, между прочимъ, что грубая нагрузка мнѣ была уже всегда извѣстна заранѣе. Тотчасъ послѣ перваго взвѣшиванія слѣдовало второе, чтобъ не имѣть шансовъ какой-либо перемѣны въ вѣсахъ.

Чтобы производить поправку каждаго взвѣшиванія, нужно было знать каждый разъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. Для этого, какъ извѣстно, служатъ формулы:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8 QR}{760}, \text{ или } {}^{3})$$

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760} - {}^3/_5 Z,$$

гдѣ e означаетъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра сухаго воздуха при 0° и 760 миллим.; α — коэффиціентъ расширенія воздуха при постоянномъ давленіи, t — температура воздуха, H — давленіе атмосферы, выраженное въ миллиметрахъ высоты ртути по 0°, Q — влажность отнесенная къ 1-цѣ, R — давленіе водяного пара при температурѣ t° и Z — вѣсовое количество (въ граммахъ) водянаго пара, заключающагося въ одномъ кубическомъ сантиметрѣ воздуха, что опредѣляется химическимъ путемъ. Если объемъ взвѣшиваемыхъ тѣлъ менѣе 100 кубическихъ сантиметровъ, какъ то было въ моихъ изслѣдованіяхъ, и если условія опы-

---

[1]) Употребленіе сантиграммоваго крючка для опредѣленія миллиграммовъ и ихъ долей не вполнѣ точно, особенно при ромбоидальной формѣ коромысла, потому что крючокъ измѣняетъ положеніе центра тяжести самаго коромысла, но эта неточность менѣе чувствительности вѣсовъ, что показалъ мнѣ и прямой опытъ, когда я сравнивалъ (при наибольшей чувствительности вѣсовъ и безъ нагрузки) вѣсъ 9 миллиграмовъ, взятыхъ изъ провѣреннаго разновѣса, съ вѣсомъ 9 миллиграммовъ опредѣляемымъ положеніемъ крючка.

[2]) Потому что при этомъ измѣненіе можетъ быть неравномѣрно, а достаточно, чтобы при грузѣ въ 50 граммовъ на каждомъ плечѣ длиною въ 20 сантиметровъ, была разность температуръ плечъ равная одному градусу, чтобъ произвести въ вѣсѣ разность около 0,0010 грамма.

[3]) Вообще вѣсъ одного кубическаго сантиметра влажнаго газа

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{(H - QR)\,d + {}^3/_8 QR}{760},$$

гдѣ d означаетъ плотность газа отнесенную къ чистому воздуху. Такъ какъ воздухъ содержитъ углекислоту, то и нужно, собственно говоря, принять d болѣе единицы, какъ и старается опредѣлить Миллеръ; но погрѣшность въ опредѣленіи e, Q и H столь велика, что подобную поправку вводить безполезно.

товъ обыкновенныя, то въ предѣлѣ точности до $^1/_{10}$ доли миллиграмма достаточно знать e съ точностію до шестой десятичной (включительно), H съ точностію до полумиллиметра, R съ точностію до миллиметра, Q съ точностію до 0,05, α съ точностію до 5-й десятичной, t съ точностію до 0°,2 Ц. и Z съ точностію до миллиграммовъ въ литрѣ воздуха. Въ этомъ предѣлѣ постоянныя величины суть:

$$e = 0{,}001293.$$
$$\alpha = 0{,}00366.$$

R при 15° = 12,7, при 17° = 14,4, при 19° = 16,4, при 21° = 18,5, при 23° = 20,9. при 25° = 23,6.

Когда объемъ взвѣшиваемаго предмета не болѣе 50 кубическихъ сантиметровъ, тогда съ достаточною точностію можно признать $Q = {}^2/_3$, какъ это видно изъ изслѣдованій Реньо и что признаетъ Миллеръ въ цитированной уже его работѣ, тогда

$$e_1 = e \, . \, \frac{1}{1+\alpha t} \, . \, \frac{H - {}^1/_4 R}{760} \, .$$

Если чрезъ H_1 означимъ наблюдаемую высоту столба ртути и если примемъ (что не ведетъ въ практикѣ къ погрѣшности сколько-либо значительной) температуру ртути равною температурѣ воздуха t, то

$$H = H_1 (1 - t . 0{,}0001795).$$

R есть также величина зависящая отъ t, а потому зная прямо наблюдаемую температуру и замѣчая высоту барометра въ миллиметрахъ, можно уже довольно точно знать вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. На основаніи этого я составилъ вспомогательную табличку, весьма облегчающую вычисленія.

Вѣсъ (въ граммахъ) одного кубическаго сантиметра воздуха, принимая во вниманіе влажность и поправку барометра. Въ первомъ столбцѣ находятся показанія барометра въ миллиметрахъ по прямому отчитыванію, безъ поправки на переводъ къ 0°.

t =	14°.	15°.	16°.	17°.	18°.	19°.	20°.	21°.	22°.	23°.
742	0,001193	0,001188	0,001183	0,001179	0,001174	0,001170	0,001165	0,001160	0,001156	0,001150
744	0,001196	0,001192	0,001187	0,001182	0,001177	0,001173	0,001168	0,001164	0,001159	0,001153
746	0,001199	0,001195	0,001190	0,001186	0,001180	0,001176	0,001171	0,001167	0,001162	0,001156
748	0,001202	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001179	0,001174	0,001170	0,001165	0,001159
750	0,001206	0,001201	0,001196	0,001192	0,001187	0,001183	0,001178	0,001173	0,001168	0,001162
752	0,001209	0,001205	0,001199	0,001195	0,001190	0,001186	0,001181	0,001176	0,001172	0,001165
754	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001179	0,001175	0,001169
756	0,001215	0,001211	0,001206	0,001202	0,001196	0,001192	0,001187	0,001183	0,001178	0,001172
758	0,001219	0,001214	0,001209	0,001205	0,001200	0,001195	0,001190	0,001186	0,001181	0,001175
760	0,001222	0,001217	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001178
762	0,001225	0,001221	0,001215	0,001211	7,001206	0,001202	0,001196	0,001192	0,001187	0,001181
764	0,001228	0,001224	0,001219	0,001214	0,001209	0,001205	0,001200	0,001195	0,001190	0,001184
766	0,001231	0,001227	0,001222	0,001218	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001194	0,001187

Вообще можно съ достаточною точностію принять (когда V не болѣе 50 куб. с.), что вѣсъ 1-го куб. сантиметра воздуха при t° Ц. и при наблюденномъ давленіи H_1

$$e_1 = 0{,}001209 - 0{,}0000048\ (t - 10) + 0{,}0000016\ (H - 740).$$

Предлагаю еще одинъ способъ для опредѣленія вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха. Этотъ способъ я употреблялъ долгое время, много разъ свѣрялъ результаты его съ вышеупомянутымъ способомъ и всегда получалъ совершенно вѣрные, въ предѣлахъ неизбѣжныхъ ошибокъ, результаты. Если извѣстенъ *истинный* вѣсъ P легкаго, но объемистаго тѣла и если намъ извѣстенъ его объемъ, т. е. объемъ вытѣсняемаго имъ воздуха, то легко отыскать e_1, зная p, вѣсъ этого тѣла въ воздухѣ, потому что

$$P = p + e_1\left(V - \frac{p}{n}\right),$$

гдѣ V есть объемъ прибора, *n* удѣльный вѣсъ гирь. Отсюда:

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}} .$$

Истинный вѣсъ должно опредѣлить нѣсколькими взвѣшиваніями и поправить, опредѣливъ всѣ необходимыя данныя для поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ (т. е. H, Q и t). Вѣсъ въ воздухѣ p опредѣляется прямымъ взвѣшиваніемъ и при этомъ не требуется особенно тщательнаго взвѣшиванія (напр. точно до 1 миллиграмма и безъ двойнаго взвѣшиванія), если V гораздо болѣе объема того предмета, для поправки вѣса котораго производится опредѣленіе. Объемъ V опредѣляется такимъ же путемъ, какой описанъ для опредѣленія воздухоизмѣщаемости (стр. 35). Вводить поправку на измѣненіе объема съ температурою не нужно. Членъ $\frac{p}{n}$ также можно считать постояннымъ, потому что p измѣняется очень мало; а потому весь знаменатель есть постоянное число.

При моихъ изслѣдованіяхъ употребляются два такихъ легкихъ объемистыхъ тѣла: стеклянный запаянный шаръ и мѣдный золоченный, запаянный же, цилиндръ. Объемъ перваго при 20° Ц. равенъ 355,08 кубическимъ сантиметрамъ, объемъ втораго = 406,20 куб. сантим. Истинный вѣсъ перваго = 24,9649, втораго 83,8950. Оба послѣднія опредѣленія суть среднія изъ трехъ поправленныхъ взвѣшиваній, при которыхъ содержаніе влажности въ воздухѣ было опредѣлено химическимъ путемъ и которыхъ результаты не были различны болѣе какъ на 0,0008. Потому для перваго прибора

$$e_1 = \frac{24{,}9649 - p}{352{,}15} ,$$

а для втораго

$$e_1 = \frac{83{,}8950 - p}{395{,}15} .$$

При опредѣленіи вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха по этому способу, съ приборами указаннаго размѣра наибольшая погрѣшность въ e_1 неболѣе 0,000005; слѣдовательно такое опредѣленіе достаточно для точной поправки, если объемъ взвѣшиваемаго предмета не болѣе 30 — 40 куб. сантиметровъ.

Такимъ образомъ однимъ изъ двухъ способовъ каждый разъ опредѣлялся вѣсъ кубическаго сантиметра воздуха, а слѣдовательно и поправка для каждаго взвѣшиванія, потому что истинный вѣсъ равенъ

$$p + e_1\ (V + V_1 - V_2),$$

гдѣ p означаетъ вѣсъ въ воздухѣ, V — воздухоизмѣщаемость пустаго сосуда (стр. 36), V_1 — объемъ жидкости во время взвѣшиванія и V_2 — объемъ гирь (стр. 51). Для опредѣленія V_1 нужно знать емкость сосуда, въ которомъ дѣлано было опредѣленіе; температуру T, при которой дѣлалось опредѣленіе объема; температуру t во время взвѣшиванія, которая опредѣлялась тотчасъ послѣ взвѣшиванія по термометру прибора (стр. 49) и сверхъ того нужно было знать коэффиціентъ расширенія взвѣшиваемой жидкости. Всѣ эти величины достаточно было знать приближенно, а потому для коэффиціентовъ расширенія я принялъ слѣдующія среднія величины, извлеченныя изъ данныхъ Коппа и Гильпина:

Крѣпость спирта въ %, вѣса.	Сред. приблиз. коэф. расширенія.
100	0,00106
90	0,00105
80	0,00096
70	0,00094
60	0,00089
50	0,00083
45	0,00080
40	0,00074
30	0,00058

Назовемъ этотъ коэффиціентъ чрезъ k и обозначимъ чрезъ v емкость сосуда во время опредѣленія объема жидкости (это v опредѣлялось каждый разъ для вычисленія удѣльнаго вѣса по формулѣ, XV стр. 37 и 49), получимъ:

$$V_1 = v\,[1 + (t - T)k].$$

Если температура опредѣленія значительно разнилась отъ температуры взвѣшиванія (напримѣръ на 20 — 30° Ц.), то V_1 значительно разнилось отъ v. Не принимая во вниманіе этой разности, можно было дѣлать значительную ошибку въ удѣльномъ вѣсѣ.

Поправка температуръ, то есть показаній термометровъ, составляетъ одну изъ самыхъ существенныхъ принадлежностей большинства точныхъ физико-химическихъ работъ. Для этой цѣли мнѣ служили сличенія съ моимъ нормальнымъ термометромъ и опредѣленіе положенія 0°.

Нормальный термометръ сдѣлалъ мнѣ Гейсслеръ въ Боннѣ въ 1859 году. Система его устройства такая, какъ во всѣхъ термометрахъ Гейсслера, то есть съ внутреннею шкалою изъ молочнаго стекла. Эту систему можно предпочитать обыкновенной, потому что термометрическая трубочка приготовляется самимъ мастеромъ изъ стекла желаемаго сорта предъ самымъ изготовленіемъ термометра [1]) и она получается гораздо болѣе равномѣрною, чѣмъ въ обыкновенныхъ термометрахъ. Ясность при отчитываніи, мелкость дѣленій и малая хрупкость дѣлаютъ гейсслеровы термометры весьма практическими. Конечно точность зависитъ отъ выполненія. Мой термометръ выполненъ со всѣмъ совершенствомъ. Дѣленія на шкалѣ равныя, градусныя, длина градуса около 3,3 миллиметра, каждый градусъ дѣленъ на 10 частей тонкими штрихами. Шкала идетъ отъ — 18° до + 115°Ц. Провѣрка дѣленій шкалы катетометромъ показала, что при — 12° дѣленіе не вполнѣ одинаково съ прочими, а въ другихъ частяхъ существуетъ совершенное согласіе. Такъ какъ ниже — 10° не дѣлалось сличеній, то эта, конечно, случайная погрѣшность и не оказываетъ вліянія на результаты. Въ 1859 году получивъ готовый термометръ, я калибровалъ его трубку, хотя г. Гейсслеръ и увѣрялъ, что случайно трубка совершенно цилиндрична, какъ рѣдко бываетъ, и что на всей длинѣ не будетъ разности отъ калибра, превышающей 0°,05 Ц. Для калиброванія, шарикъ термометра былъ столь охлажденъ, что остался только самый короткій столбъ ртути и тогда встряхиваніемъ этотъ столбъ отдѣлялся отъ остальной ртути. Въ нѣсколько пріемовъ удалось оторвать столбикъ длиною около сантиметра. Этотъ столбикъ передвигался при наклоненіи термометра и легкихъ ударахъ, но здѣсь, конечно, не могло быть и рѣчи о передвиженіи на равныя разстоянія. Многократныя попытки давали возможность передвигать почти на одинаковые промежутки. Послѣ каждой перестановки капли, термометръ помѣщался въ желобокъ достаточно горизонтальный для того, чтобы капля оставалась неподвижною, въ чемъ я убѣдился, замѣтивъ, что положеніе капли не мѣняется по прошествіи двухъ часовъ. При каждомъ положеніи капли, отмѣчалось положеніе ея нижняго конца по дѣленію шкалы и измѣрялась длина капли микроскопомъ, двигающемся въ кулисѣ, посредствомъ провѣреннаго микрометра. При-

[1]) Оттого меньше вѣроятности имѣть слѣды нечистоты въ трубкѣ.

боръ этотъ сдѣланъ мнѣ Саллерономъ и очень удобенъ для калиброваній. Оборотъ винта равенъ полумиллиметру, число дѣленій круга равно 250; но точность опредѣленій не превышетъ 0,004 миллиметра, что впрочемъ составляетъ менѣе 0,0004 доли длины капли. Капля такимъ образомъ была проведена отъ — 2° до + 110° и обратно, до — 5°. Когда капля приближалась къ низкимъ градусамъ, шарикъ термометра охлаждался, чтобы дать мѣсто движенію капли [1]). Когда, послѣ двукратной не вполнѣ удачной попытки удалось выполнить все вышеописанное, получилось 48 опредѣленій. Наибольшая длина оказалась около 75°, а именно 9,243 миллиметра; наименьшая около при 108°, а именно 9,207; при 0° длина капли равна 9,228.

Тогда я опредѣлилъ положеніе постоянныхъ точекъ: 0° оказался при 0,080, а 99°,702 (давленіе 751,9^{mm}) при 99,805, слѣд. 100° при 100,103. Требовалось раздѣлить пространство отъ 0,080 до 100,103, т.-е. 100,023 на 100 частей равнообъемныхъ и опредѣлить точки шкалы, соотвѣтствующія этимъ объемамъ. Я поступилъ слѣдующимъ образомъ. Длину капли въ разныхъ ея положеніяхъ я отнесъ къ срединѣ капли и для этой точки опредѣлилъ, по длинѣ капли емкость одного дѣленія (градуса) шкалы, принявъ емкость одного дѣленія при 0 за единицу. Такимъ-образомъ я начертилъ кривую; на оси абсциссъ отложены были дѣленія шкалы, ордонаты составляли тѣ доли, которыя показывали разность емкости одного дѣленія шкалы (одного градуса шкалы) отъ единицы. Взявъ площадь (графически: масштабъ длины въ 5 разъ превышалъ длину термометра, а масштабъ для ордонатъ былъ взятъ: 1 миллиметръ равнялся 0,00001) между 0,08 и 100,103, я опредѣлилъ, что длина одного истиннаго градуса равна 1,000623, принимая длину градуса при 0° за единицу. Тогда получилась возможность сдѣлать всѣ поправки: отъ 0,080 отложены площади равныя $^1/_{20}$, $^2/_{20}$, $^3/_{20}$ …… долямъ всей площади; т.-е. площади въ 5,003115; 10,00623; 20,01246 и т. д., и опредѣлены были абсциссы, соотвѣтствующія ордонатамъ замыкающимъ эти площади. При большомъ масштабѣ изображенія и при отсутствіи той части площади, которая соотвѣтствуетъ единицѣ емкости, это опредѣленіе представляетъ совершенно достаточную точность и не вводитъ никакихъ новыхъ ошибокъ, кромѣ тѣхъ погрѣшностей, которыя свойственны этого рода наблюденіямъ. Раздѣливъ такимъ-образомъ трубку на части равныя по емкости и равныя кратному числу градусовъ, я опредѣлилъ тѣ поправки, которыя должно было ввести въ показанія моего термометра при его тогдашнемъ состояніи (0° при 0,080), напр. при 0° поправка — 0,080, при 5° поправка — 0,073, при 10° — 0,066, при 15° — 0,059, при 20° — 0,050 и т. д. Изъ этого оказалось, что поправка на калибръ нигдѣ не превышала 0°,042, и что большая часть поправки приходилась на перемѣну постоянныхъ точекъ. Такъ составленная таблица дала возможность каждый разъ дѣлать поправку на показаніе нормальнаго термометра, если извѣстно было положеніе 0°. Напр. въ послѣднее время положеніе 0° было при 0,500, а потому поправка при 0° = — 0,500, при 5° = — 0,493, при 10° = — 0,486 и т. д.

Отчитываніе показаній нормальнаго термометра производилось каждый разъ трубою моего катетометра и притомъ нить его ставилась на $^1/_3$ (мениска) ниже верхней точки мениска.

Такой способъ отчитыванія устраняетъ не только параллактическую погрѣшность, но и нагрѣваніе при приближеніи наблюдателя; кромѣ того онъ даетъ возможность точно отчитывать на глазъ двадцатыя доли, т. е. доводить точность отчитыванія до 0°,005, тогда какъ простымъ глазомъ съ увѣренностію можно различать не болѣе какъ 0°,03. Если опредѣлялись температуры ваннъ, то ванны всегда наливались до-верху и термометръ опускалсяповозможности весь въ ванну. Если не было возможности дѣлать этого, то дѣлалась поправка на температуру столба ртути, выдающагося изъ ванны. Эта поправка, какъ извѣстно, равна

$$+ n\,(T - t)\,0{,}000153,$$

гдѣ n, означаетъ число градусовъ, занимаемыхъ столбомъ ртути, находящимся внѣ ванны, T — означаетъ температуру показываемую самымъ термометромъ, t температуру выдающагося столба ртути или температуру воздуха около его средины и 0,000153 есть кажущійся коэффиціентъ расширенія ртути. Испытанія показали мнѣ, что эта формула даетъ поправку вполнѣ точно. Каждый разъ, когда нужно было точное свѣдѣніе о температурѣ ванны или жидкости, дѣлалась эта поправка.

[1]) Конечно, было бы удобнѣе калибрировать неисправленную трубочку, но для столь тонкихъ трубочекъ какъ гейслеровы, это представляетъ много неудобствъ.

Оканчивая описаніе нормальнаго термометра, укажу ту постепенность, которой слѣдовала у него перемѣна въ 0°.

16 сентября	1859 года	положеніе 0°	было при	0,080;	полож. 100°	при	100,103
— октября	—	»	»	0,095	»		—
15 февраля	1860	»	»	0,200	»		—
26 апрѣля	—	»	»	0,335	»		—
4 января	1861	»	»	0,505	»		100,110
5 марта	1863	»	»	0,500	»		—
4 мая	—	»	»	0,500	»		—
4 іюля	—	»	»	0,500	»		—
17 апрѣля	1864	»	»	0,500	»		—

Нѣкоторыя изъ промежуточныхъ опредѣленій (незаписанныя особо), которыя я въ свое время сличалъ съ предшествующими, показываютъ, что постепенность эта вполнѣ сохранялась. Нынѣ все остается 0°,500.

Термометры, которые употреблялись въ моей работѣ, сличались съ нормальнымъ въ ваннахъ разныхъ температуръ, съ соблюденіемъ того условія, чтобы шарики сличаемыхъ термометровъ, стояли рядомъ, чтобы температура ванны была возможно долго постоянна и чтобы перемѣна температуры, не была болѣе 0°,05 Ц. Сличенія производились при наибольшихъ и наменьшихъ показаніяхъ термометровъ. Сличеніе термометровъ, при приборахъ для удѣльнаго вѣса, представляло мнѣ долго большія трудности, потому что требовало ваннъ очень долго удерживающихъ постоянную температуру, чтобы температура жидкости въ сосудѣ сдѣлалась одинаковою съ температурою ванны. Впослѣдствіи нашлось средство скоро достигать точнаго результата. Пустой сосудъ, съ открытыми пробками и съ каучуковой трубкой надѣтой на одно изъ горлышекъ, помѣщался въ ванну, пока не принималъ приближенно ея температуру, тогда свободное горло опускалось въ жидкость ванны, а изъ каучуковой трубки высасывался воздухъ, чрезъ что жидкость ванны вливалась внутрь прибора. Тогда приборъ укрѣплялся и тотчасъ же наблюдалась температура его термометра.

Такимъ образомъ съ помощію постоянныхъ величинъ и наблюденій надъ перемѣнными величинами, опредѣлялся каждый изъ приводимыхъ далѣе удѣльныхъ вѣсовъ. Чтобы сдѣлать обзоръ всѣхъ пріемовъ, напомнимъ, что все опредѣленіе состоитъ изъ двухъ главныхъ дѣйствій: опредѣленія объема при данной температурѣ и взвѣшиванія. Объемъ опредѣляется по наблюденію:

1) Дѣленія трубочки (или двухъ) соотвѣтствующаго нижней части мениска.

2) Высоты мениска.

3) Температуры жидкости (и ванны),

4) Температуры воздуха около средней части термометра. Опредѣленіе этихъ величинъ служитъ для указанія температуры и объема жидкости при помощи постоянныхъ величинъ, заранѣе опредѣленныхъ для каждаго прибора. Изъ сказаннаго ранѣе понятенъ весь способъ этого опредѣленія.

Для опредѣленія истиннаго вѣса производилось:

5) Уравновѣшиваніе прибора грузомъ или первое взвѣшиваніе.

6) Опредѣленіе температуры жидкости во время взвѣшиванія.

7) Второе взвѣшиваніе, то есть замѣна прибора гирями и, наконецъ,

8) Опредѣленіе высоты барометра или взвѣшиваніе сосуда, служащаго для опредѣленія вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха.

Изъ этихъ данныхъ находился сперва истинный объемъ, потомъ истинный вѣсъ жидкости; первый дѣлился на второй и получался уд. вѣсъ жидкости при той температурѣ, при которой измѣрялся объемъ.

Такъ получены всѣ мои данныя. Слѣдовательно, они *исправлены на расширеніе стекла, неправильность термометровъ, на неодинаковость объемовъ, на объемъ мениска, на неточность гирь и вѣсовъ, и на взвѣшиваніе въ воздухѣ, а отнесены къ водѣ при наибольшей ея плотности.*

Затѣмъ остаются еще нѣкоторыя погрѣшности, на которыхъ теперь и остановимся.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса, при низкихъ и высокихъ температурахъ, должно вводить поправку на различіе въ температурахъ главной массы жидкости и той части ея, которая, находясь въ верхнихъ частяхъ трубки GH, имѣла температуру болѣе близкую къ обыкновенной, чѣмъ ванна. Эта поправка впрочемъ столь мала, что ее можно было производить приблизительно. Малость этой поправки зависитъ отъ двухъ причинъ: отъ близости температуръ, при которыхъ были производимы мои изслѣдованія, къ обыкновенной и отъ того, что объемъ жидкости, заключающейся въ трубкѣ GH, ничтоженъ, сравнительно съ остальною массою жидкости.

Какъ велика упомянутая погрѣшность? Рѣшимъ этотъ вопросъ о поправкѣ уд. вѣса на неравномѣрность температуры въ возможно болѣе общей формѣ. Пусть P вѣсъ жидкости, которой объемъ мы считаемъ (по предварительнымъ опредѣленіямъ) равнымъ V, принимая, что вся жидкость и весь сосудъ имѣютъ температуру T°.

Изъ этихъ данныхъ найдемъ, что удѣльный вѣсъ при температурѣ T° равенъ:

$$S = \frac{P}{V}.$$

Это будетъ не вѣрно, если часть жидкости, а именно объемъ ея равный W имѣетъ температуру t°. Найденное нами S должно исправить. Истинный уд. вѣсъ будетъ $= S + x$, гдѣ x означаетъ поправку найденнаго удѣльнаго вѣса. Чтобы найти эту поправку, должно знать коэффиціентъ расширенія сосуда α и коэффиціентъ расширенія жидкости k. Если они извѣстны, то будетъ извѣстенъ объемъ, который заняла бы жидкость объема W, еслибъ имѣла температуру T°, а не t°. Этотъ объемъ равенъ:

$$W\,[1 + (T - t)\,k].$$

Объемъ той части сосуда, въ которой была жидкость, былъ бы

$$W\,[1 + (T - t)\,\alpha],$$

а потому при опредѣленіи объема V въ предыдущей формулѣ, мы ошиблись на

$$W - W\,[1 + (T - t)\,(k - \alpha)],$$

откуда и слѣдуетъ, что истинный уд. вѣсъ при T° будетъ:

$$S + x = \frac{P}{V - W + W[1 + (T - t)\,(k - \alpha)]} = \frac{P}{V + W\,(T - t)\,(k - \alpha)}.$$

Если W значительно меньше V, то разлагая въ строку и пренебрегая величинами втораго порядка, получимъ:

$$S + x = \frac{P}{V} - \frac{P\,W\,(T - t)\,(k - \alpha)}{V^2};$$

или, такъ какъ $\frac{P}{V} = S$, то и выводимъ, что поправка удѣльнаго вѣса

$$x = S\,\frac{W}{V}(t - T)\,(k - \alpha).$$

Если возьмемъ одинъ изъ нашихъ приборовъ, напр. E, и предположимъ, что опредѣленія дѣлаются при $T° = 0$, что температура жидкости во всей верхней половинѣ (чего не будетъ при опытѣ) трубочки GH равна даже 20° и, наконецъ, предполагая, что имѣемъ безводный спиртъ, то найдемъ, что поправка, при этихъ самыхъ невыгоднѣйшихъ условіяхъ, равна:

$$x = 0,8.\ \frac{0,008}{25,5}.\ 20.\ 0,00104 = 0,000005;$$

потому что емкость верхней половины трубочки GH неболѣе 0,008, а коэффиціенты $\alpha = 0,000025$, $k = 0,00106$.

*

Итакъ вышеупомянутая погрѣшность столь ничтожна, что она находится далеко въ предѣлахъ ошибокъ наблюденій; въ дѣйствительности же она будетъ еще меньше, потому что при 0° трубочка GH вся погорлышко окладывалась льдомъ или снѣгомъ; при температурахъ же 10° и 30°, при которыхъ также дѣлались опредѣленія, эта поправка не болѣе 0,000002.

Зная приблизительно емкость трубочки GH для каждаго изъ моихъ приборовъ, я и вводилъ поправку, чтобы не было по возможности даже самыхъ малыхъ постоянныхъ ошибокъ, которыя всего болѣе вредятъ точности выводовъ, чѣмъ непостоянныя ошибки, которыя исчезаютъ при интерполированіи.

Этою незначительною поправкою кончается рядъ поправокъ, которыя я могъ ввести въ величины мною опредѣляемыя. Остаются, конечно, еще сверхъ того неточности или погрѣшности отчасти неизбѣжно связанныя съ природою самаго способа опредѣленія, а отчасти такія, которыя нѣтъ возможности исправить, по недостатку точныхъ свѣдѣній о природѣ нѣкоторыхъ явленій. Къ послѣднему ряду погрѣшностей принадлежитъ сжатіе, происходящее въ жидкостяхъ отъ дѣйствія на нихъ стѣнокъ прибора и отъ дѣйствія свободной поверхности. Существованіе этого сжатія несомнѣнно a priori, но на фактѣ оно неизмѣрено и даже еще недоказано надлежащимъ образомъ. Несогласіе явленій волосности съ закономъ обратной пропорціональности высотъ съ радіусомъ трубокъ весьма сомнительно, хотя это утверждаютъ Артюръ, Беде, Плато и многіе другіе. Сомнѣніе возбуждается тѣмъ, что эти наблюдатели не опредѣляли своихъ погрѣшностей наблюденій и изъ изученія ихъ работъ можно вывести, что замѣченныя ими несогласія съ закономъ находятся въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей, зависящихъ отъ неточности опредѣленія радіусовъ, высотъ, температуръ и природы жидкостей. Занимаясь явленіями капиллярности года четыре тому назадъ, я обратилъ вниманіе на этотъ вопросъ и не нашелъ никакого отступленія отъ вышеупомянутаго закона, хотя мои способы опредѣленія были гораздо лучше, чѣмъ большей части наблюдателей волосныхъ явленій. Сущность этого вопроса состоитъ въ томъ: измѣримо или неизмѣримо, малъ слой жидкости, сгущающейся на поверхности твердаго тѣла. Теорія принимаетъ слой неизмѣримо-малымъ и выводитъ результаты согласные съ дѣйствительностію, что отвергается послѣдователями мнѣнія объ измѣримости этого слоя. Что касается до опытовъ съ прилипаніемъ жидкости къ твердымъ тѣламъ, то опредѣленія этого рода весьма сомнительны по невозможности имѣть столь хорошо смачиваемыя поверхности, какъ внутри капиллярныхъ трубокъ. Опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ могло бы разрѣшить вопросъ. Если бы слой сжатой жидкости былъ измѣримъ и если бы сгущенная на стѣнкахъ жидкость представляла хотя въ пятой десятичной разность въ уд. вѣсѣ отъ несгущенной части, то можно было бы открыть разность по разнымъ опредѣленіямъ уд. вѣса, потому что нѣтъ сомнѣнія въ разности сгущенія, производимаго хотя бы стекломъ въ водѣ и въ спиртѣ. Рѣшимъ вопросъ объ этомъ опредѣленіи. Пусть даны два сосуда, назовемъ ихъ первымъ и вторымъ. Пусть первый имѣетъ объемъ V_1, второй V_2, поверхность (внутренняя) перваго O_1, втораго O_2 въ квадрат. сантиметрахъ. Толщина сгущеннаго слоя воды n (въ сантиметрахъ), плотность $1+a$, если 1 есть плотность воды. Толщина сгущеннаго слоя спирта пусть будетъ m, плотность $d+b$, если d есть плотность спирта. Температуру считаемъ постоянною и для простоты вычисленій именно такою, при которой даны удѣль. вѣса, слѣдовательно около 4° Ц. Если въ первый сосудъ нальемъ воду, то около поверхности сосуда сгустится объемъ равный $O_1 . n$; вѣсъ этого слоя будетъ $O_1 n . (1+a)$. Объемъ остальной влитой воды будетъ $V_1 - O_1 n$; вѣсъ ея $= V_1 - O_1 n$, слѣдовательно вѣсъ влитой воды:

$$V_1 - O_1 n + O_1 n\,(1+a), \text{ или } V_1 + O_1 n . a.$$

Точно также найдемъ, что вѣсъ влитаго спирта равенъ:

$$V_1 d + O_1 . m . b;$$

слѣдовательно, по наблюденію въ первомъ сосудѣ, получимъ удѣльный вѣсъ:

$$\frac{V_1 d + O_1 m . b}{V_1 + O_1 n . a};$$

или, зная, что члены заключающіе O_1, m, n, a и b малы, то удѣльный вѣсъ получимъ равнымъ:

$$d + \frac{O_1}{V_1}\,(mb - dna).$$

Для втораго сосуда также получимъ удѣльный вѣсъ спирта:

$$d + \frac{O_2}{V_2}\,(mb - dna).$$

Разность опредѣленій въ обоихъ сосудахъ будетъ:

$$\left(\frac{O_1}{V_1} - \frac{O_2}{V_2}\right)(mb - dna).$$

Итакъ чѣмъ больше будетъ разность въ отношеніяхъ поверхностей сосудовъ къ ихъ емкостямъ, тѣмъ больше должны отличаться удѣльные вѣса. Боме, Робенъ и особенно Густавъ Розе [1]) обратили давно на это вниманіе; послѣдній даже прямымъ опытомъ подтвердилъ измѣненіе удѣльнаго вѣса съ увеличеніемъ отношенія поверхности къ объему (взявъ твердыя тѣла различной величины: кристаллы и порошокъ). Этотъ выводъ я желалъ провѣрить надъ моими изслѣдованіями удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ жидкостей и потому сличилъ результаты тѣхъ опредѣленій, въ которыхъ были для одной и той же жидкости употреблены разные сосуды. Изъ ряда моихъ прежнихъ опредѣленій нашлось много такихъ опредѣленій; въ нынѣшнихъ изслѣдованіяхъ нашлось также до 15-ти опредѣленій, которыя могли служить для сравненія. Чтобы дѣлать эти сравненія, я приближенно опредѣлилъ отношенія $\frac{O}{V}$ для каждаго сосуда и получилъ для сосуда A отношеніе 2,1; для B 2,3, для C 3,2, для D 2,3 и для E 1,8. Для каждой пары опредѣленій удѣльнаго вѣса, найдена была разность удѣльныхъ вѣсовъ (приведенныхъ къ одной температурѣ), она не превышала 0,00006. Эта разность была раздѣлена на разность отношеній $\frac{O_1}{V_1}$ и $\frac{O_2}{V_2}$. Такихъ опредѣленій составилось 42, каждое опредѣленіе давало

$$mb - dna,$$

и если бъ эта величина неимѣла реальнаго значенія, то получилось бы среднее число, изъятое отъ неизбѣжныхъ погрѣшностей наблюденія. Среднее изъ 42 опредѣленій получилось — (минусъ) 0,0000023. Когда же я взялъ только одни опредѣленія спиртовъ, то получилъ среднее значеніе $mb - dna$ равнымъ $+0,0000008$. Итакъ если и есть погрѣшность отъ сжатія на поверхности сосудовъ, то она весьма мала. Судя по приведенному числу для спиртовъ поправка уд. вѣса будетъ около $+0,000002$, что входитъ далеко въ предѣлы погрѣшностей наблюденія.

Полученные выше описанными способами удѣльные вѣса заключаютъ погрѣшности. Опредѣлимъ сперва ихъ наибольшее значеніе для нашихъ опытовъ.

Наибольшую погрѣшность взвѣшиванія, при тѣхъ предосторожностяхъ какія были приняты при каждомъ взвѣшиваніи, нельзя считать больше 0,0003 грамма, потому что ни однажды не получалось при многихъ взвѣшиваніяхъ большей разности. Среднюю же погрѣшность взвѣшиванія нельзя считать выше 0,0001.

Наибольшую погрѣшность въ отчитываніи объемовъ нельзя допустить выше 0,2 дѣленій трубочки, средняя погрѣшность этого рода конечно не болѣе 0,07 дѣленія, потому что десятыя доли одного дѣленія столь ясно различаемы въ трубу, что въ нихъ никакъ нельзя ожидать ошибки.

Погрѣшность въ температурахъ различна для разныхъ опредѣленій. Для постоянныхъ ваннъ, напримѣръ, для ваннъ въ 0° и около 15°, эту погрѣшность нельзя считать выше 0°,02, средняя же погрѣшность не болѣе 0,01°; потому что отчитываніе было ясно и показанія не сопряжены съ грубыми ошибками. Для температуръ около 30°, и 10° погрѣшность въ температурѣ едвали выше 0,05° Ц.

---

[1]) Poggendorffs. Annalen, LXXIII — 1, LXXV — 403.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса съ температурою для спиртовъ отъ 30 до 60% вѣса можно принять среднимъ числомъ равнымъ 0,00075, а отъ 60 до 100% = 0,00083. На основаніи этого, по формулѣ IX вычисляемъ для трехъ приборовъ C, D и E наибольшую и среднюю погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ разныхъ спиртовъ для опредѣленій при 0° и 15° Ц.

	Сосудъ C. Погрѣшности уд. вѣса.		Сосудъ D. Погрѣшности уд. вѣса.		Сосудъ E. Погрѣшности уд. вѣса.	
	Наибольшая.	Средняя.	Наибольшая.	Средняя.	Наибольшая.	Средняя.
Для спиртовъ отъ 30 до 60%	0,000079	0,000029	0,000045	0,000018	0,000034	0,000014
Для спиртовъ отъ 60 до 100%	78	28	46	18	35	14

Въ этихъ именно сосудахъ и производилось большинство опредѣленій.

Сравненіе получаемыхъ результатовъ дастъ второе средство къ опредѣленію перемѣнныхъ погрѣшностей. Въ началѣ работы всѣ почти мои опредѣленія были производимы по крайней мѣрѣ въ двухъ приборахъ, которые ставились или рядомъ въ ванну, или одинъ вслѣдъ за другимъ. Дѣлая всѣ поправки нужныя для сличенія, я не получалъ *никогда*, въ результатѣ удѣльныхъ вѣсовъ, различающихся болѣе какъ на 0,00008 [1]). Большинство же результатовъ было согласно въ пятой десятичной и разность замѣчалась только въ шестой. Такъ, напр., первая порція, собранная 24 іюня 1863 года при перегонкѣ долго стоявшей смѣси извести со спиртомъ почти безводнымъ, имѣла удѣльный вѣсъ въ сосудѣ D 0,790344 при 19°,10, въ сосудѣ E 0,790389 при 19°,05. Переводя послѣднее опредѣленіе къ 19°,10; получимъ число 0,790347; разность не превышаетъ 0,000003.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, на что я обратилъ свое вниманіе съ самаго начала окончательный выводъ составленъ изъ 4-хъ опредѣленій, неразличающихся болѣе какъ на 0,000018. Изъ этой близости получаемыхъ результатовъ и изъ того, что замѣчаемыя разности находятся далеко въ предѣлѣ теоретически возможныхъ погрѣшностей, можно вывести заключеніе о степени довѣрія къ результатамъ, добытымъ вышеописанными способами.

---

[1]) Первоначально, незнавши еще вполнѣ свойствъ безводнаго спирта, я получалъ разности достигавшія до 0,00028; но когда сталъ предостороженъ противъ притягиванія влажности во время наполненія сосудовъ—такихъ большихъ разностей никогда не было.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

О БЕЗВОДНОМЪ СПИРТѢ [1]).

Сравнивая изслѣдованія о безводномъ спиртѣ, мы встрѣчаемъ значительныя разнорѣчія.

Ловицъ получилъ въ 1795 году безводный спиртъ чрезъ повторенную перегонку самаго крѣпкаго спирта (удѣльный вѣсъ 0,816 $\frac{16^\circ}{16^\circ}$ Р.), стоявшаго съ такимъ количествомъ (2 — 3 раза по вѣсу болѣе чѣмъ спирта) прокаленнаго чистаго поташа, чтобы спиртъ только смачивалъ эту соль. Ловицъ велъ перегонку весьма осторожно, такъ чтобы дистиллатъ собирался медленно, по каплямъ, отбиралъ первыя порціи перегонки и уже послѣ вторичной операціи получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,791 при $\frac{16^\circ}{16^\circ}$ Р. Слѣдующія перегонки даже при долгомъ стояніи съ солью не измѣнили этого удѣльнаго вѣса. Полученный спиртъ Ловицъ осторожно перегналъ въ отдѣльности и замѣтилъ, что разныя порціи имѣютъ тотъ же удѣльный вѣсъ изъ чего и заключилъ о безводности полученнаго имъ спирта. Повторяя опытъ Ловица по возможности съ соблюденіемъ всѣхъ его пріемовъ, я убѣдился въ совершенной точности его наблюденій, потому что получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса:

0,78972 ($\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.) . . . . n° 1.

и 0,78980 — . . . . 2.

По даннымъ Ловица: 0,791 при $\frac{16^\circ}{16}$ Р., выходитъ, что его спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,7899 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. Но такой спиртъ нельзя считать безводнымъ, потому что можетъ быть полученъ спиртъ меньшаго удѣльнаго вѣса.

Соссюръ, установившій составъ безводнаго спирта, получилъ безводный спиртъ посредствомъ двукратной дробной перегонки очень крѣпкаго спирта съ половиннымъ противу его вѣсомъ хлористаго кальція. Соссюръ даетъ [2]) безводному спирту удѣльный вѣсъ 0,792 при $\frac{16^\circ}{16^\circ}$ Р., что соотвѣтствуетъ 0,7909 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.

Результаты Мейснера (0,791 $\frac{20^\circ}{20}$ Ц. = 0,7899 $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.), Рихтера (0,792 $\frac{20^\circ}{20}$ Ц. = 0,7909 $\frac{20}{4}$ Ц.), Ге-Люссака (0,7940 при $\frac{15^\circ}{4}$ Ц. = 0,7898 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.), весьма близки къ опредѣленію Ловица, хотя эти наблюдатели для обезводненія спирта употребляли другія средства, а именно хлористый кальцій и негашеную известь.

Дюма и Буле [3]) дали для безводнаго спирта, полученнаго чрезъ многократную перегонку съ хлористымъ кальціемъ, удѣльный вѣсъ 0,7915 при 18° Ц. Неизвѣстно, впрочемъ, при какой температурѣ вода

---

[1]) Мои изслѣдованія надъ безводнымъ спиртомъ, были сдѣланы весною и лѣтомъ 1863 года. При опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса, чаще всего приходилось имѣть ванны съ температурою около 20°, а потому, для удобства сравненія, всѣ удѣльные вѣса, кромѣ тѣхъ, при которыхъ стоитъ температура, даны при температурѣ 20° Ц., принимая воду при 4° за 1. Если удѣльный вѣсъ былъ опредѣленъ при температурѣ t°, то удѣльный вѣсъ при 20° находился по выраженію D + (20 — t) 0,000846, гдѣ 0,000846 означаетъ измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1° Ц., выведенное изъ опредѣленій Коппа, которые въ этомъ отношеніи очень близки къ истинѣ.

[2]) *Th. Saussure* Gilbert's Annalen 1808. T 29.

[3]) *Dumas et Boullay.* Annales de Chimie et de Physique T. XXXVI, p. 297.

принята ими за 1. По всей вѣроятности также при 18° Ц. Тогда этотъ удѣльный вѣсъ, съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ = 0,78903 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.

Гувененъ и Делезенпъ даютъ для безводнаго спирта числа опять другаго рода: Гувененъ [1] — 0,79364 при $\frac{16^\circ}{10^\circ}$ Р, или 0,79325 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., а съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ 0,79348 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. Делезенпъ даетъ числа, изъ которыхъ выводится, что при $\frac{20^\circ}{0^\circ}$ Ц. его безводный спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,79370, что равно 0,79361 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц. Оба эти числа довольно близки и повидимому получены съ надлежащими предосторожностями, что возбуждаетъ сомнѣніе въ вѣрности ловицовскаго и другихъ съ нимъ сходныхъ чиселъ.

Л. Гмелинъ приготовилъ Мунке безводный спиртъ для его опредѣленій надъ расширеніемъ спирта [2]. Мунке даетъ этому спирту удѣльный вѣсъ 0,8062 при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц. Пользуясь его же опредѣленіями расширенія спирта, находимъ, что при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ удѣльный вѣсъ безводнаго спирта Мунке = 0,7893. Это число уже значительно менѣе чиселъ Ловица и многихъ другихъ; впрочемъ, кажется, и въ немъ должно сдѣлать поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ, тогда получимъ 0,7895 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.

Изъ новѣйшихъ наблюденій наиболѣе обращаютъ на себя вниманія слѣдующія:

Пьерръ [3]) въ своемъ изслѣдованіи надъ расширеніемъ жидкостей, дѣлалъ опредѣленіе и для безводнаго спирта, и нашелъ, что безводный спиртъ имѣетъ при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц. удѣльный вѣсъ 0,81508. Пользуясь его же данными надъ расширеніемъ спирта, получимъ, что при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ удѣльный вѣсъ безводнаго спирта равенъ 0,79777. Это число весьма сомнительно, даже при простомъ сличеніи съ данными другихъ наблюдателей.

Коппъ [4]), занимаясь тѣмъ же предметомъ, какъ и Пьерръ, даетъ для безводнаго спирта при $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ удѣльный вѣсъ 0,80950, что соотвѣтствуетъ, судя по его даннымъ для расширенія спирта при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., удѣльному вѣсу 0,79277 (съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ).

Результаты Фоунса и Дринкуотера, столь согласные относительно смѣсей спирта съ водою, согласны и относительно безводнаго спирта. Первый даетъ число 0,7938 при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф., второй 0,793811 при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф. Переводя эти данныя къ $\frac{60^\circ \text{ Ф.}}{4^\circ \text{ Ц.}}$ и дѣлая поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ, получимъ числа 0,79334 и 0,79335, а пользуясь данными Коппа для расширенія безводнаго спирта, получимъ при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. удѣльные вѣса 0,78959 и 0,78958. Опять пара чиселъ весьма близкихъ между собою, полученныхъ почти одновременно, какъ и числа Гувенена и Делезенна, но весьма различныхъ отъ данныхъ этими послѣдними. Числа Фоунса и Дринкуотера, очень близки къ числу данному Мунке.

Пульe [5]), желая узнать, которое изъ чиселъ — данное Ге-Люссакомъ или данное Пьерромъ — ближе къ истинѣ, опредѣлилъ нѣсколько порцій безводнаго спирта, перегнаннаго Фреми, и нашелъ числа столь близкія къ выводу Ге-Люссака $\left(0{,}7947 \text{ при } \frac{15}{15} \text{ Ц. или } 0{,}7898 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц.}\right)$, что принимаетъ этотъ выводъ за вѣрнѣйшій.

Баумхауэръ также дѣлалъ изслѣдованіе надъ безводнымъ спиртомъ и нашелъ удѣльные вѣса 0,79407

---

[1]) *Gouvenain.* Table exacte de la pesanteur spécifique de mélanges d'alcool et d'eau. Dijon. 1825. Bulletin des sciences de Férusac. 1827. стр. 147.

[2]) *Muncke.* Gehler's Physikalische Wörterbuch. T. X, 1841, p. 924.

[3]) *Pierre.* Annales de Chimie et de Physique (3) XV — 325.

[4]) *Kopp.* Poggendorff's Annalen LXXII — 1.

[5]) *Pouillet.* Mémoires de l'Acad. des sciences de l'Inst. de France, XXX, стр. 424.

и 0,79415 при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.; принимая среднее 0,7941, найдемъ, пользуясь его данными для расширенія, что при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. удѣльный вѣсъ безводнаго спирта = 0,7899, число совершенно одинаковое съ Ловицомъ.

Не привожу цѣлаго ряда другихъ опредѣленій удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, потому что они и менѣе извѣстны, и находятся въ предѣлахъ выше приведенныхъ чиселъ.

Достаточно сличить эти результаты, чтобъ быть въ нерѣшимости относительно перваго вопроса, который нужно разрѣшить, приступая къ изслѣдованію сжатія, происходящаго при смѣшеніи спирта съ водою. Избирая даже одни лучшіе результаты, замѣчаемъ разности, которыя могутъ оказать значительное вліяніе на положеніе точки наибольшаго сжатія, а потому, приступая къ изслѣдованію этого вопроса, я началъ съ того, что старался получить спиртъ, въ безводности котораго былъ бы увѣренъ и потомъ стремился объяснить тѣ значительныя разнорѣчія, которыя замѣчаются въ результатахъ разныхъ изслѣдователей этого вопроса.

Для моихъ работъ служилъ хлѣбный спиртъ, пятнадцать ведеръ котораго, крѣпостію въ 71,6% (вѣса), были сперва перегнаны въ обыкновенномъ кубѣ, служащемъ для полученія перегнанной воды. Эта перегонка была сдѣлана въ химической лабораторіи института инженеровъ путей сообщенія. Спиртъ, служившій для этого, былъ полученъ г. академикомъ Купферомъ и мною изъ казеннаго склада, по обязательному распоряженію г. директора департамента неокладныхъ сборовъ. При первой перегонкѣ было прибавлено къ спирту небольшое количество извести и ѣдкаго натра для удержанія кислотъ и для разложенія эѳировъ, могущихъ находиться въ неочищенномъ спиртѣ. Первые продукты перегонки, а именно первыя 10 ведеръ имѣли крѣпость отъ 86 до 75 процентовъ вѣса. Остальная масса спирта была слабѣе и менѣе чиста, потому что предъ ея отгонкою прибавлена была вода, которая позволила перегоняться сивушному маслу въ гораздо болѣе значительныхъ количествахъ, чѣмъ въ первой части перегонки, не имѣвшей характернаго запаха хлѣбнаго вина. Предварительныя испытанія, показанія Дринкуотера и дешевизна матеріала, заставили меня для дальнѣйшаго отнятія воды употребить негашеную известь предпочтительно предъ другими матеріалами: поташемъ, хлористымъ кальціемъ (Соссюръ, Делезеннъ, Ге-Люссакъ и др.), прокаленнымъ мѣднымъ купоросомъ, и др.

Для дальнѣйшихъ перегонокъ служилъ спиртовой кубъ химической лабораторіи артиллерійской академіи. Этотъ кубъ снабженъ дефлегматоромъ и окруженъ паровою ванною, что и дало возможность скорѣе, чѣмъ въ простомъ кубѣ, дойдти до отнятія воды. Обязательность академическаго начальства и моего друга, Л. Н. Шишкова, управляющаго лабораторіею, дали мнѣ возможность этимъ путемъ значительно сократить время работы. Считаю здѣсь необходимымъ замѣтить, что старался обработывать сразу большое количество спирта, не только для того чтобы имѣть достаточный для работы запасъ спирта, но также и для того, чтобы имѣть возможность при обработкѣ большихъ количествъ отдѣльно изслѣдовать разныя порціи перегонки, что могло дать указаніе на чистоту получающагося продукта.

Въ вышеупомянутомъ кубѣ сдѣлано было шесть перегонокъ при содѣйствіи лаборанта Г. В. Васильева. Перечислю цѣль и результаты каждой изъ этихъ шести перегонокъ.

Первая перегонка была сдѣлана безъ подмѣсей, въ надеждѣ очистить спиртъ дефлегмаціею. Получено было въ первыхъ порціяхъ около 8 ведеръ спирта, имѣвшаго среднюю крѣпость около 86% вѣса. Послѣдняя часть спирта была слабѣе и имѣла еще сивушный запахъ, а потому для дальнѣйшей обработки и не была употреблена.

Вторая перегонка была произведена со свѣжепрокаленнымъ углемъ, надъ частію котораго спиртъ перемѣшивался и стоялъ двое сутокъ. Цѣль этой перегонки — отнять могущій заключаться сивушный спиртъ. Осторожная перегонка 8 ведеръ, дала немного болѣе 6 ведеръ спирта крѣпостію отъ 90 до 80 вѣсовыхъ процентовъ. При этой перегонкѣ въ самомъ началѣ, при самомъ холодномъ состояніи дефлегматора, было собрано два литра первой порціи перегонки. Этотъ спиртъ имѣлъ крѣпость 90,7% вѣса. Онъ былъ впослѣдствіи отдѣльно подвергнутъ перегонкѣ съ известью по тому способу, который далѣе будетъ описанъ.

Троекратною перегонкою получен изъ первыхъ его порцій безводный спиртъ совершенно одинаковый съ тѣмъ, который полученъ изъ остальной массы, что видно по 3-мъ опредѣленіямъ удѣльнаго вѣса.

Третья порція перегонки	0,789463	n°3
Четвертая порція новой перегонки	0,789448	4
Третья порція особой перегонки	0,789438	5.

Это показало мнѣ, что въ хлѣбномъ спиртѣ несодержится вещества, несоединяющагося со щелочами (и углемъ) и болѣе летучаго, чѣмъ обыкновенный спиртъ. Этотъ опытъ показалъ также, что способъ извлеченія безводнаго спирта не дастъ возможности оставаться въ немъ и другимъ спиртамъ, болѣе трудно летучимъ, чѣмъ обыкновенный спиртъ, потому что иначе въ послѣднихъ порціяхъ заключался бы этотъ спиртъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ первыхъ, или обратно. Смѣшавъ почти безводный спиртъ съ $\frac{1}{50}$ частію по вѣсу чистаго амиловаго спирта и перегнавъ его сперва съ углемъ, потомъ съ ѣдкимъ кали и известью, а наконецъ съ одною известью, я убѣдился (5-ью опредѣленіями удѣльнаго вѣса отъ n° 6-го до n° 10-го), что полученный спиртъ при способѣ полученія употребленномъ мною, несодержитъ такого количества сивушнаго спирта, которое имѣло бы хотя малѣйшее ощутимое вліяніе на удѣльный вѣсъ. Если бъ въ массѣ спирта заключалось хоть 0,05% сивушнаго спирта (удѣльный вѣсъ при $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0,8103$), то и тогда полученный спиртъ показывалъ бы ощутительную разность при опредѣленіи удѣльнаго вѣса.

Третья порція перегонки	0,789462	n°6
Четвертая «	0,789452	7
Пятая «	0,789458	8.

Первыя двѣ и двѣ послѣднія порціи были собраны и вновь перегнаны съ известью:

Вторая порція	0,789473	n°9
Третья	0,789445	10.

Третья перегонка была произведена надъ однимъ пудомъ негашеной, возможно чистой, извести и 3—4 фунтами основнаго хлористаго кальція. Предварительно спиртъ стоялъ надъ этою смѣсью часовъ тридцать и былъ слабо нагрѣтъ. Перегонка была ведена съ возможною медленностію. Первыя 5 ведеръ (въ двѣ перегонки; потому что кубъ не вмѣщалъ всего количества извести и спирта) имѣли среднюю крѣпость около 94% вѣса. Для извлеченія остальной массы спирта, должно было прибавить воды; полученный при этомъ спиртъ болѣе не употреблялся для изслѣдованія. Эта перегонка показала, что отнятіе воды совершается приближенно по паямъ, что известь реагируетъ почти вся. Дѣйствительно, 1 пудъ или 16,4 кило извести могутъ удержать пайное количество воды, около 5,3 кило воды, а въ 6,2 ведрахъ употребленнаго 87% спирта (то есть въ 63,3 кило) заключалось 8,2 кило воды, изъ нихъ удержано было известью 5,2 кило, перешло въ первый дистиллатъ около 3,0 кило воды. Малое количество взятаго хлористаго кальція нельзя было вводить въ расчетъ.

Четвертая перегонка была сдѣлана съ 5 ведрами (въ два пріема) 94% спирта, стоявшаго въ кубѣ надъ пудомъ извести два дня. Отобрано было около $4\frac{1}{4}$ ведеръ спирта, имѣвшаго крѣпость отъ 97 до 98,5 процентовъ вѣса. Сперва перегонялся спиртъ болѣе крѣпкій, потомъ пошелъ слабѣе, потомъ снова болѣе крѣпкій. Эта перегонка указала всю трудность отнятія послѣднихъ порцій воды.

Пятая перегонка надъ новымъ количествомъ извести, которой взято было опять около пуда, дали спиртъ отъ 99% вѣса до 99,9% (эти измѣренія дѣланы были спиртомѣромъ Грейнера). Опять сперва перегонялся болѣе слабый спиртъ, потомъ болѣе крѣпкій. Такого спирта получилось менѣе 4-хъ ведеръ.

Шестая перегонка была произведена надъ пудомъ извести въ одинъ пріемъ, послѣ того какъ спиртъ стоялъ 2 ночи надъ известью. Взятъ былъ спиртъ въ 99,4%. Всѣ скрѣпы куба были тщательно очищены,

свинчены и замазаны. Къ холодильнику приставлена герметически изогнутая трубка, вправленная въ пробку входящую въ пріемникъ (бутыль). Въ этой пробкѣ была вставлена другая трубка, кончающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ, что дало возможность устранить доступъ влажности воздуха. При этой перегонкѣ получено восемь порцій, каждая немного болѣе $\frac{1}{3}$ ведра. Какъ только пріемникъ наполнялся, его замѣняли скорѣе новымъ и отнятый запирался стеклянной пробкою, хорошо пришлифованною. Проба грейнеровымъ спиртомѣромъ крѣпости третьей порціи показала, что этотъ спиртомѣръ не вѣренъ, потому что (послѣ поправки на температуру) приборъ показалъ крѣпость 100,3% вѣса.

Этимъ закончены были перегонки въ большомъ видѣ, потому что въ большомъ составномъ снарядѣ невозможно сдѣлать всѣхъ скрѣпленій совершенно герметическими. Остальныя испытанія и перегонки производились въ маломъ видѣ.

Первоначально былъ опредѣленъ, уже моимъ приборомъ со всѣми предосторожностями и поправками удѣльный вѣсъ всѣхъ восьми порцій. Для удобства сравненія удѣльные вѣса переведены къ температурѣ 20° Ц.

Первая порція имѣла удѣльный вѣсъ при $\frac{20^\circ}{4}$ =	0,79240	n°11
Вторая	»	0,79200	12
Третья	»	0,79182	13
Четвертая	»	0,79081	14
Пятая	»	0,79069	15
Шестая	»	0,79002	16
Седьмая	»	0,78973	17
Восьмая	»	0,78985	18.

Послѣдняя порція была нѣсколько мутна отъ переброшенной извести. Для дальнѣйшихъ изслѣдованій служили мнѣ преимущественно порціи 7-я и 8-я, а подъ конецъ изслѣдованія и порція 6-я, которую я отдѣльно перегналъ надъ значительнымъ количествомъ извести въ большой колбѣ и получилъ (отбросивъ первую часть перегона) спиртъ въ двухъ порціяхъ имѣвшихъ удѣльный вѣсъ:

0,78970 и 0,78948 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . n°19 и 20.

Для испытанія окончательнаго отнятія воды, испробованы были многія средства; но прежде чѣмъ описывать эти опыты должно замѣтить, что при самомъ приступѣ къ работѣ и при дальнѣйшемъ ея ходѣ мнѣ удалось замѣтить нѣсколько обстоятельствъ, которыя оказали существенное вліяніе на ея исходъ: они дали возможность объяснить нѣкоторыя несогласія въ замѣченныхъ результатахъ относительно удѣльнаго вѣса безводнаго спирта. Оттого то замѣткою о нихъ и хорошо начать описаніе моихъ работъ.

Прежде всего меня поразилъ тотъ фактъ, который кажется еще никто изъ работавшихъ съ безводнымъ спиртомъ не имѣлъ въ виду — а именно, что первыя порціи перегонки имѣютъ удѣльный вѣсъ болѣе послѣдующихъ. При первыхъ сдѣланныхъ мною перегонкахъ крѣпкаго спирта съ известью, можно было полагать, что первыя порціи содержатъ больше воды, чѣмъ слѣдующія потому, что въ кубѣ, хотя и запертомъ пробкою, остается влажный воздухъ, что извести взято было недостаточно, что спиртъ не только покрывалъ известь, но уровень его была выше извести, а потому испареніе происходило сперва съ поверхности, то есть изъ спирта содержащаго воду. Можно было также объяснять себѣ это явленіе тѣмъ, что известь отнимаетъ воду отъ спирта сильнѣе при температурѣ кипѣнія спирта, а потому первыя порціи суть тѣ, которыя не подверглись дѣйствію всей поглощающей способности извести. Конечно, и эти обстоятельства имѣютъ вліяніе на содержаніе воды въ разныхъ порціяхъ, но изъ послѣднихъ перегонокъ, особенно изъ точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса разныхъ порцій, стало яснымъ, что не одни вышеуказанныя обстоятельства опредѣляютъ это явленіе. Чтобы уяснить замѣченное явленіе, сдѣлана была перегонка отдѣльно первой порціи (удѣльный вѣсъ 0,79240) въ колбѣ, соединенной съ холодильникомъ и пріемникомъ герметически. Въ пріемникъ была проведена трубка съ хлористымъ кальціемъ, для доступа сухаго воздуха. При перегонкѣ были

*

собраны 4 порціи равнаго объема, въ колбѣ осталось почти столько же сколько было и въ каждой порціи. Удѣльные вѣса получились:

Первая часть	0,79253 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.		n° 21
Вторая	0,79242	»	22
Третья	0,79238	»	23
Четвертая	0,79236	»	24.

Эти числа убѣждаютъ, что и безъ извести въ хорошо запертомъ сосудѣ явленіе повторяется примѣрно въ томъ же видѣ, какъ замѣчено было при перегонкѣ большихъ порцій.

Указанное явленіе, какъ сдѣлалось мнѣ извѣстнымъ потомъ, было замѣчено уже Земмерингомъ [1]), который утверждаетъ, что при содержаніи въ спиртѣ воды менѣе чѣмъ $2\frac{1}{2}\%$, сперва перегоняется спиртъ въ $97\frac{1}{2}\%$, а потомъ все болѣе и болѣе безводный. Новые факты относительно перегонки смѣсей спирта и сѣрнистаго углерода показываютъ, что подобное явленіе — отгонки въ первыхъ порціяхъ выше-кипящаго вещества при извѣстномъ отношеніи между количествомъ кипящихъ веществъ, есть явленіе не столь исключительное. Не вхожу здѣсь въ объясненіе этого явленія, а останавливаюсь на немъ потому, что оно имѣетъ большое значеніе для полученія безводнаго спирта. Это явленіе могли замѣтить и другіе наблюдатели, какъ видно изъ ихъ чиселъ, но вѣроятно считали замѣчаемыя разности зависящими отъ неточности наблюденій. Такъ, напримѣръ, Дринкуотеръ получилъ четыре порціи, имѣвшія удѣльный вѣсъ при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф.: I) 0,793836; II) 0,793806; III) 0,793798 и IV) 0,793804, онъ принялъ среднее 0,79381, тогда какъ имѣлъ порцію спирта болѣе легкаго и именно третью, какъ это и бываетъ обыкновенно, если дистиллатъ раздѣлить на 4 или 5 порцій. Пулье передалъ свой безводный спиртъ для перегонки Фреми, который раздѣлилъ спиртъ на три части, перегонялъ отдѣльно каждую и возвратилъ отъ каждой части по двѣ порціи, обозначивъ одну изъ порцій знакомъ ('). Пулье пишетъ, что такъ были обозначены первыя порціи, но весьма вѣроятно значкомъ означались вторыя порціи, что видно и по сравненію удѣльныхъ вѣсовъ. Вотъ результаты Пулье (N°1' было мало и потому опредѣленія не сдѣлано для температуры $\frac{16^\circ}{15^\circ}$ Ц.

	N° 2	N° 2'	N° 3	N° 3'
Первое опредѣленіе	79484	79468	79487	79473
Второе опредѣленіе	79502	79473	79493	79475.

Среднее для порцій безъ знака (вѣроятно первыхъ) 0,794915, для порцій со знакомъ (вѣроятно вторыхъ) 0,794722. Такимъ образомъ изъ первыхъ своихъ наблюденій я вывелъ правило—раздѣлять дистиллатъ на порціи и слѣдить за измѣненіемъ удѣльнаго вѣса этихъ разныхъ порцій. Это хотя и умножило работу, но дало мнѣ возможность получить увѣренность въ своихъ результатахъ. Утверждаю, что одна изъ причинъ разнорѣчивыхъ показаній въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта состоитъ въ томъ, что до сихъ поръ мало обращали вниманіе на различіе въ удѣльномъ вѣсѣ разныхъ порцій и что одна изъ причинъ высокихъ показаній для удѣльнаго вѣса безводнаго спирта состоитъ въ томъ, что не отбрасывали первыя порціи перегонки, а напротивъ того чаще всего брали именно эти порціи.

Второе обстоятельство, имѣвшее еще больше вліянія чѣмъ первое на дальнѣйшій ходъ работы съ безводнымъ спиртомъ: часть спирта 7-й порціи (удѣльный вѣсъ 0,78973), находившуюся въ сосудѣ E, я перелилъ въ приборъ D, чтобъ сдѣлать опредѣленіе во второй разъ. Это опредѣленіе меня поразило своею разностію, — получилось при

$\frac{19^\circ,60}{4^\circ}$ Ц. 0,79052, т. е. при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. 0,79018. . . . . . n° 25.

Убѣдившись повтореніемъ вычисленія, что не сдѣлано ошибки, я сталъ отыскивать причину замѣчен-

[1]) Результаты *Sömmering* и *Yelin* извѣстны мнѣ по статьѣ Поггендорфа въ Liebig, Poggendorff und Wöhler Handwörterbuch der Chemie T. I Art. Abscription, стр. 51 (изданіе 1842 года).

ной перемѣны удѣльнаго вѣса (на 0,00045 или около на 0,05% вѣса), и послѣ разныхъ испытаній убѣдился, что такая перемѣна происходитъ при каждомъ переливаніи спирта отъ двухъ причинъ: отъ поглощенія спиртомъ изъ воздуха влажности и отъ растворенія самаго воздуха въ спиртѣ. Оставивъ открытою на полчаса стклянку со 100 граммами спирта, имѣвшаго удѣльный вѣсъ 0,78973, я получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса

0,78992 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . n° 26.

Тотъ же спиртъ (100 граммовъ), втеченіи пяти минутъ при 18° Ц. взбалтывался въ стклянкѣ, съ хорошо притертою пробкою, объемъ которой былъ около 300 кубическихъ сантиметровъ и оказался имѣющимъ послѣ того удѣльный вѣсъ

0,79007 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . n° 27.

Поглощеніе воды изъ воздуха и раствореніе самаго воздуха, достаточно объясняютъ эту перемѣну въ удѣльномъ вѣсѣ. Количество газовыхъ пузырьковъ, выдѣляющихся при смѣшеніи воды съ безводнымъ спиртомъ до взбалтыванія и послѣ него, показало, что, дѣйствительно, во время взбалтыванія поглощается много кислорода и азота изъ воздуха. При смѣшеніи равныхъ объемовъ прокипяченной воды и прокипяченнаго спирта, или спирта прямо полученнаго при перегонкѣ, или не отдѣляется газовыхъ пузырьковъ, или отдѣляются только немногіе пузырьки: ихъ легко счесть, такъ ихъ мало. Если же взять для смѣси долго стоявшій или взболтанный съ воздухомъ спиртъ, то отдѣленіе пузырьковъ продолжительно и число ихъ весьма велико. Судя по даннымъ Бунзена [1]) можно вычислить, что безводный спиртъ можетъ содержать въ себѣ, при 15° Ц. и давленіи 760 ^{mm}, 10,1 объемовъ азота и 6,3 объема кислорода на 100 объемовъ спирта. Извѣстно, что эти газы, растворяясь, увеличиваютъ удѣльный вѣсъ воды. То же должно сказать и относительно спирта, что видно изъ слѣдующаго опыта. Былъ взятъ спиртъ изъ порціи 7-й, прокипяченъ въ колбѣ, и охлажденъ безъ доступа воздуха, потому что во время кипѣнія колба была заперта герметически пробкою, съ заткнутою хлорокальціевою трубкою. Когда спиртъ охладился, сперва былъ впущенъ въ колбу сухой воздухъ, потомъ со всею осторожностію сифономъ и возможно быстро (перемѣнивъ пробку), какъ было упомянуто на стр. 48, спиртъ былъ влитъ въ сосудъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса. Это опредѣленіе показало, что взятый спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ

0,78975 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . n° 28.

Когда изъ колбы былъ отлитъ спиртъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, свободное отверстіе сифона было обсушено и заперто завязанною каучуковою трубочкою. Тогда могъ входить въ приборъ воздухъ только чрезъ хлористый кальцій. Спиртъ былъ въ колбѣ приведенъ въ движеніе, чтобы увеличить количество поглощающагося кислорода и азота. Послѣ получасоваго поглощенія, спиртъ былъ чрезъ тотъ же сифонъ влитъ въ тотъ же приборъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, который оказался равнымъ

0,78997 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . n° 29.

Что при этомъ дѣйствительно поглотился воздухъ, было ясно изъ того, что послѣдній спиртъ выдѣлялъ пузырьки воздуха. Поглощеніе влажности при этомъ опытѣ было уменьшено до весьма малой величины, а потому замѣченную разность въ удѣльныхъ вѣсахъ, а именно повышеніе удѣльнаго вѣса на 0,00022 должно приписать преимущественно поглощенію газовъ воздуха. Поглощеніе влажности воздуха доказывается тѣмъ, что долго стоящій въ открытомъ сосудѣ спиртъ становится все болѣе-и-болѣе слабымъ.

Эти наблюденія дали мнѣ возможность объяснить цѣлый рядъ несогласій, замѣчаемыхъ въ опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса спирта, потому что только одинъ Дринкуотеръ, судя по описанію его работъ, забо-

[1]) *Bunsen*. Gasometrische Methoden, p. 298.

тился объ устраненіи влажности воздуха, но никто не старался объ удаленіи растворенпаго воздуха; многіе же, какъ Пулье и Баумхауэръ, дѣлали даже опредѣленія удѣльнаго вѣса въ незапертыхъ сосудахъ, а именно гидростатическимъ взвѣшиваніемъ.

Замѣченное поглощеніе влаги и воздуха заставило меня во всемъ дальнѣйшемъ изслѣдованіи держаться слѣдующихъ правилъ:

1) Каждый разъ для опредѣленій даннаго дня готовить новый безводный спиртъ. Всѣ попытки сохранять безводный спиртъ, оказались неудачными. Пробы закупориванія разными средствами были вполнѣ безуспѣшны: чрезъ два или три дня замѣчались уже разности въ удѣльныхъ вѣсахъ, замѣтныя даже при довольно грубыхъ опредѣленіяхъ. Сохраненіе подъ колоколомъ надъ известью (не надъ сѣрною кислотою, потому что она можетъ измѣнять спиртъ и много поглощаетъ его) было лучше всѣхъ другихъ средствъ, но и то не устраняло неудобствъ. Приходилось сохранять въ колбѣ, для того чтобы можно было прокипятить для изгнанія воздуха, но тогда приходилось прикрывать простою пробкою, а это представляетъ мало гарантіи даже при недолговременномъ сохраненіи. Для недолговременнаго сохраненія, стклянки съ хорошо притертыми пробками и наполненныя до-верху спиртомъ лучше всѣхъ другихъ средствъ. Было испытано и запаиваніе, но оно практически неудобно; притомъ во время открытія и вставленія пробки съ сифономъ (для переливанія) успѣвало поглощаться много воздуха и влажности, что зависѣло отъ неизбѣжнаго взбалтыванія, происходящаго при этомъ. Перепробовавъ эти средства, я пришелъ къ тому, что не нашелъ удобнаго средства для сохраненія безводнаго спирта, а потому и избѣгалъ его сохраненія.

2) Употреблять безводный спиртъ для взвѣшиваній, опредѣленій удѣльнаго вѣса и т. п. возможно скоро послѣ полученія. Сокращеніе времени, при спокойствіи, въ которомъ оставались сосуды со спиртомъ во все время, значительно уменьшало поглощеніе влажности и воздуха. Спиртъ поглощаетъ кислородъ и азотъ очень медленно, если имѣетъ съ ними прикосновеніе малою площадью. Потому-то стклянки, въ которыя собирался спиртъ, я употреблялъ не широкія, а высокія, съуживающіяся кверху и спиртъ собирался почти по самое горло стклянки. Все было приспособлено для того, чтобы такія стклянки съ разными порціями перегонки не подвергались движенію во время протекающее между перегонкою и употребленіемъ спирта. Обыкновенно, если порціи перегонки были нужны чрезъ нѣсколько часовъ — стклянки ставились подъ колоколъ надъ негашеною известью, чтобы устранить доступъ влажнаго воздуха.

3) Всѣ переливанія спирта производились весьма осторожно въ атмосферѣ сухаго воздуха, избѣгая образованія капель и струй, притомъ столь быстро, какъ возможно. Если требовалось перелить спиртъ изъ стклянки въ приборъ, или отлить въ другой сосудъ, то въ горло стклянки быстро вставлялась прѐдварительно подобранная сухая (для того сохраняющаяся постоянно подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою) пробка. Въ этой пробкѣ два отверстія: въ одно вставленъ длинный конецъ сифона, который и опускался въ спиртъ до двухъ третей глубины стклянки, а въ другомъ оканчивался изогнутый конецъ внизъ направленной трубки съ хлористымъ кальціемъ. Отъ свободнаго конца этой послѣдней трубки идетъ каучуковая трубка. Вдувая въ эту трубку воздухъ, заставимъ выливаться спиртъ чрезъ короткій конецъ сифона. Этотъ короткій конецъ хорошо пришлифованъ къ одному изъ горлышекъ прибора для удѣльныхъ вѣсовъ. Этотъ приборъ предварительно высушивался, на другое его горло надѣвалась каучуковая трубочка, кончающаяся трубкой съ хлористымъ кальціемъ и когда приборъ былъ приготовленъ, онъ соединялся съ короткою вѣтвью сифона. Только тогда пробка съ сифономъ вставлялась въ стклянку. Короткой вѣтви сифона былъ данъ такой изгибъ, чтобы прикрѣпленный къ ней приборъ имѣлъ горизонтальное положеніе. Это было необходимо для того, чтобы при наполненіи въ приборѣ не образовалось капель и струй; чтобы спиртъ не растекался по стѣнкамъ, а чтобы новый втекающій спиртъ вливался подъ слой находящагося уже спирта. При этомъ наполненіи спиртъ въ стклянкѣ не приводился въ движеніе и стклянка только въ началѣ наполненія немного наклонялась, чтобы первый втекающій спиртъ образовалъ слой сперва малой поверхности. Хотя, въ описаніи, эти пріемы наполненія и кажутся сложными, но въ практикѣ они не представляютъ неудобствъ, потому что каучуковыя трубки и легкость снаряда для удѣльнаго вѣса облегчаютъ дѣло. Приборъ при-

держивается одною рукою, другая свободна и ею снимается каучуковая трубка со свободной трубки прибора и вставляется въ горлышко его пробочка, запирающая приборъ (для удѣльнаго вѣса), когда онъ весь наполнится спиртомъ.

4) Четвертое правило, котораго совѣтую держаться изслѣдователямъ спирта: испытывать безводный спиртъ на содержаніе воздуха, смѣшивая съ водою одну порцію этого спирта. Этого правила я держался все время, пока не убѣдился, что воздухъ не успѣвалъ поглощаться въ замѣтныхъ количествахъ не только при скоромъ ходѣ перегонки, если для охлажденія дѣйствуетъ только самый малый столбъ холодной воды въ холодильникѣ, но и при спокойномъ сохраненіи спирта въ стклянкахъ наполненныхъ почти доверху. Это отсутствіе замѣтныхъ количествъ воздуха въ свѣжемъ, если такъ можно выразиться, спиртѣ, зависитъ конечно отъ медленности поглощенія газовъ жидкостями. Убѣдившись, что при описанныхъ условіяхъ спиртъ не содержитъ замѣтныхъ количествъ воздуха, я не кипятилъ спирта предъ переливаніемъ его, какъ дѣлалъ одно время. Это операція весьма неудобная, долгая и потому уже сопряженная съ невыгодами другаго рода.

Вслѣдъ за этимъ считаю необходимымъ описать тотъ перегонный снарядъ, который былъ употребленъ при большей части моихъ изслѣдованій. Было выбрано значительное количество одинаковыхъ колбъ, емкостію около двухъ литровъ. Отверстія горлъ подобраны одинаковыя, чтобъ можно было замѣнять одну колбу другою, не перемѣняя пробки соединяющей съ холодильникомъ. Для нагрѣванія колбы употреблялась сперва малая ванна съ кольцами, такъ что нагрѣваніе производилось паромъ; но это вскорѣ оказало всѣ свои неудобства, и съ тѣхъ поръ для нагрѣванія служила чугунная ванна, діаметромъ и высотою около 16 сантиметровъ. Въ ванну наливалось столько воды, чтобы уровень ея былъ одинаковъ съ уровнемъ спирта въ колбѣ. Между колбою и стѣнкою ванны помѣщался въ воду термометръ. Колба и ванна укрѣплялись на штативѣ [1]). Нагрѣваніе производилось спиртовою лампою. Здѣсь необходимо обратить вниманіе на то, что при всѣхъ способахъ приготовленія спирта необходимо наблюдать, чтобы ванна, служащая для нагрѣванія, имѣла сколь возможно низкую температуру, только такую, какая нужна для правильнаго хода перегонки. Если температура будетъ выше 83° — 85°, то даже посредствомъ извести невозможно получить столь безводнаго спирта, какъ при температурахъ ниже этой. На это обстоятельство первый обратилъ должное вниманіе Дринкуотеръ, но онъ не приводитъ фактовъ, заставляющихъ держаться указаннаго предѣла. На слѣдующихъ страницахъ эти факты будутъ изложены.

Въ горло колбы вставляется пробка, тщательно прибранная и пропитанная съ верхняго конца парафиномъ, чтобы наименѣе пропускала влагу (каучуковыя пробки здѣсь, къ сожалѣнію, не годны). Въ эту пробку проведенъ загнутый конецъ длинной внутренней трубки либихова (сдѣланнаго изъ стеклянныхъ и каучуковыхъ трубокъ) холодильника. Нижній конецъ этой трубки (конечно послѣ того какъ на ней укрѣплена обхватывающая ее трубка) загнутъ вертикально внизъ. На этотъ конецъ холодильника надѣта пробка, хорошо подходящая къ цѣлому ряду однообразныхъ стклянокъ, служившихъ пріемниками. Стклянки эти имѣютъ емкость около 130 кубическихъ сантиметровъ. Замѣна одной стклянки другою производилась при этомъ очень скоро и легко. Во время перегонки стклянка опускалась, скользя по вертикальному нижнему концу холодильника. Это дѣлалось для того, чтобы перегоняющійся спиртъ не падалъ каплями въ пріемникѣ, а скоплялся бы подъ слоемъ прежняго спирта. Для выхода и входа воздуха чрезъ пробку, закрѣпляющую пріемникъ на нижнемъ концѣ холодильника, чрезъ эту пробку проходила трубка, загнутая внизъ и оканчивающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Только при этомъ устройствѣ перегоннаго снаряда было возможно сократить время сборки частей, удобно отбирать порціи, устранить по возможности доступъ новыхъ частей влажнаго воздуха и вести перегонку по желанію скорѣе или медленнѣе.

Конечно, не сразу мнѣ удалось дойдти до вышеприведенныхъ пріемовъ, и оттого многіе опыты, которые были сдѣланы ранѣе этого, отличались несогласіемъ результатовъ. Эти опыты были оставлены,

[1]) Для всѣхъ перегонокъ, прокаливаній, выпариваній, титрованій и пр., нельзя не рекомендовать металлическіе, весьма удобные, прочные и недорогіе штативы гейдельбергскаго механика Дезага.

нѣкоторые повторены, объясненіе для другихъ стало яснымъ изъ замѣченныхъ фактовъ. Далѣе привожу только рядъ окончательныхъ выводовъ относительно разныхъ способовъ отнятія отъ спирта послѣднихъ частей воды.

Прокаленный поташъ составляетъ весьма хорошее средство отнимать воду отъ спирта, содержащаго менѣе 99% воды, но затѣмъ онъ дѣйствуетъ невѣрно и при всѣхъ стараніяхъ съ поташомъ мнѣ не удалось получить спирта, имѣющаго удѣльный вѣсъ менѣе 0,78970 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. Такъ, напримѣръ, перегонка 8-й порціи съ измельченнымъ поташомъ взятымъ въ такомъ количествѣ, что спиртъ только смачивалъ поташъ, дала слѣдующіе результаты (первыя двѣ порціи не опредѣлены):

Третья порція	— 0,78972 при $\frac{20}{4}$ Ц. . .		n° 30.
Четвертая порція	— 0,78976	— . . .	31.

Сравнивая съ результатами перваго испытанія (стр. 63) и съ результатами Ловица, должно заключить, что больше воды отнять поташъ и не можетъ.

Хлористый кальцій также служитъ хорошимъ первоначальнымъ средствомъ для отнятія воды, но послѣднихъ слѣдовъ не отнимаетъ. Спиртъ первой порціи стоялъ три дня надъ силавленнымъ хлористымъ кальціемъ (на литръ спирта 1 фунтъ хлористаго кальція). При осторожной перегонкѣ разныя порціи имѣли удѣльные вѣса:

Первая	порція	0,79031	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 32
Вторая	»	0,79002	» »	33
Третья	»	0,78980	» »	34
Четвертая	»	0,78963	» »	35
Пятая	»	0,78965	» »	36
Шестая	»	0,79047	» »	37.

При концѣ, перегонка уже замедлилась и нужно было температуру ванны поднять, чтобы выдѣлить шестую порцію. Очевидно, что при этомъ хлористый кальцій уступилъ часть воды спирту. Отдѣльно собранныя порціи 4-я и 5-я были перегнаны вновь надъ хлористымъ кальціемъ (въ маленькой колбѣ), первая треть была отброшена, вторая имѣла удѣльный вѣсъ

при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. 0,78967 . . . . n° 38.

Эту прибыль въ удѣльномъ вѣсѣ должно приписать переливаніямъ и малости перегонявшагося количества спирта. Во всякомъ случаѣ я ждалъ лучшаго результата отъ хлористаго кальція и потому оставилъ пробы съ нимъ. Когда впослѣдствіи установились всѣ мои пріемы, я сдѣлалъ еще одну перегонку съ хлористымъ кальціемъ. Взята была седьмая порція спирта (которая въ свѣжемъ состояніи имѣла уд. вѣсъ 0,78973), первыя двѣ порціи перегонки не опредѣлялись, а слѣдующія имѣли удѣльный вѣсъ:

Третья	порція	0,79000	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 39
Четвертая	»	0,78962	»	40
Пятая	»	0,78960	»	41
Шестая	»	0,78992	»	42.

Результатъ столь сходный съ предъидущимъ, что нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что, при употребленныхъ пріемахъ, хлористый кальцій не даетъ спирта низшаго уд. вѣса, чѣмъ 0,78960. Правда, что этотъ спиртъ уже болѣе безводенъ, чѣмъ тотъ, который полученъ въ большомъ видѣ и посредствамъ поташа, но съ известью получается гораздо высшій и болѣе увѣренности въ полученіи, чѣмъ при хлористомъ кальціи. Разность этихъ результатовъ отъ Ге-Люссака и др. ничтожна, если только допустить, что онъ не раздѣлялъ порцій. Делезеннъ, Гувененъ и др. получили большій удѣльный вѣсъ конечно потому, что не приняли какихълибо предосторожностей, безъ которыхъ всегда получается большій удѣльный вѣсъ. Результатъ Дюма и Буле ниже нашего (0,7890 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.; стр. 64) по крайней мѣрѣ на 0,0006; но должно замѣтить, что Дюма и Буле въ другой части своего мемуара объ эөирѣ [1]), приводятъ опредѣленія удѣльнаго вѣса даже самаго эөира, для изслѣдованія образованія котораго и предпринята была вся работа, только съ тремя десятичными знаками, а потому должно полагать, что точность ихъ результатовъ не достигаетъ четвертой десятичной. Притомъ они не даютъ указанія на то, при какой температурѣ принята вода за 1, а это можетъ имѣть вліяніе на измѣненіе удѣльнаго вѣса до полнаго согласія съ опредѣленіемъ Ге-Люссака и др. если только допустить (что впрочемъ мало вѣроятно), что Дюма и Буле относили свои удѣльные вѣса къ водѣ при наибольшей плотности и дѣлали поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ, потому что тогда получимъ 0,7898 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.

Обожженный мѣдный купоросъ далъ результаты такіе же, какъ хлористый кальцій. Полученныя порціи имѣли удѣльные вѣса:

Первая порція	0,79022	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.		n° 43
Вторая »	0,78970	» »		44
Третья »	0,78961	» »		45
Четвертая »	0,79000	» »		46.

Этотъ результатъ лучше результата Дринкуотера, который получилъ (съ мѣднымъ купоросомъ) порціи 0,79470 и 079472 при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф., или съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ 0,79038 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.

Бертело и Сенъ-Жиль въ своемъ весьма замѣчательномъ изслѣдованіи объ образованіи сложныхъ эөировъ [2]), рекомендуютъ для полученія безводнаго спирта употреблять перегонку съ окисью барія (безводный баритъ). Это же вещество они рекомендуютъ, какъ средство для узнанія безводнаго спирта—въ безводномъ спиртѣ окись барія растворяется и сообщаетъ ему желтый цвѣтъ. Какъ средство того и др. рода, окись барія мало пригодна къ дѣлу. Если для испытанія взять мало окиси барія, то явленіе неясно, получается остатокъ (вѣроятно углекислаго барита); если же взять чуть немного болѣе (напр. полграмма на пробирный цилиндръ), то въ спиртѣ содержащемъ немного воды спустя нѣкоторое время появляется желтое окрашиваніе, потому что баритъ сперва отнимаетъ воду; если же спиртъ былъ дѣйствительно безводный, то явленіе также совершается не тотчасъ, а спустя нѣкоторое время, правда болѣе короткое. Какъ средство для отнятія послѣднихъ слѣдовъ воды отъ спирта, баритъ имѣетъ то главное преимущество предъ известью, что при баритѣ можно узнать по появленію желтаго цвѣта образованіе безводнаго спирта. Но этотъ желтый цвѣтъ едва ли не показываетъ начала разложенія спирта. Для опыта былъ взятъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,7896 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., полученный при перегонкѣ съ известью.

Въ двухъ колбахъ окись барія была облита этимъ спиртомъ и смѣсь оставлена въ покоѣ при обыкновенной температурѣ. Въ теченіи шести часовъ не было замѣтно окрашиванія (вечеромъ, кажется, оно появилось, но нельзя было быть увѣреннымъ), на утро цвѣтъ жидкости въ одной колбѣ былъ слабо-желтый, въ другой оранжево-желтый. Первая жидкость немедленно была перегнана и дала порціи, имѣвшія удѣльный вѣсъ [3]):

[1]) Ann. de Ch. et de phys. T. 36 (1827 г.), стр. 299 удѣльный вѣсъ эөира 0,713 при 20° Ц.

[2]) Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Annales de chimie et de physique 1862 T. 45 и 46.

[3]) Когда въ первый разъ я дѣлалъ перегонку съ баритомъ, то получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,78963, что, конечно, зависѣло отъ того, что не раздѣлялись порціи и не было принято предосторожностей противъ поглощенія воды и влажности. Бертело совѣтуетъ сливать пожелтѣвшій спиртъ съ барита, но это переливаніе не безопасно отъ поглощенія влаги, а потому оно не было мною употреблено.

Первая порція	0,78965	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 47
Вторая »	0,78953	» »	48
Третья »	0,789472	» »	49
Четвертая »	0,789460	» »	50
Пятая »	0,789453	» »	51
Шестая »	0,789458	» »	52.

Этотъ результатъ былъ полученъ уже тогда, когда перегонка съ известью дала спиртъ столь же малаго удѣльнаго вѣса.

По прошествіи недѣли былъ подвергнутъ перегонкѣ спиртъ съ баритомъ въ другой колбѣ. Цвѣтъ спирта былъ уже оранжевый. Первыя и послѣднія порціи не были опредѣлены.

Третья порція	0,78953	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 53
Четвертая »	0,78956	» »	54
Пятая »	0,78950	» »	55.

Это показало мнѣ, что есть какія-то причины измѣненія, хотя очень малаго, спирта при долгомъ стояніи съ баритомъ. Между выгодами употребленія барита должно замѣтить, что его можно употреблять мало (у меня было около 200 граммовъ на литръ или около того спирта), результатъ все таки будетъ хорошъ, если соблюдать всѣ предосторожности и если перегонять тотчасъ, какъ только появится желтое окрашиваніе. Извести должно брать много и нѣтъ признака могущаго показать образованіе безводнаго спирта. Въ послѣднее время я всегда прибавлялъ къ извести кусочекъ барита и это давало возможность судить о безводности по появленію желтаго цвѣта.

Въ 1859 году въ лабораторіи Вюрца я слышалъ, что для полученія безводнаго спирта тамъ обработываютъ спиртъ натріемъ и перегоняютъ съ небольшимъ количествомъ натрія. Занимаясь явленіями капиллярности и расширенія жидкостей, я приготовлялъ безводный спиртъ этимъ способомъ. Практически этотъ способъ неудобенъ, хотя и скоръ. Удѣльный вѣсъ полученнаго спирта былъ опредѣленъ мною тогда два раза и далъ числа 0,79459 при $\frac{16,40^\circ}{4^\circ}$ Ц. и 0,79456 при $\frac{16,42^\circ}{4^\circ}$ Ц., то есть среднее число 0,794575 при $\frac{16,41^\circ}{4^\circ}$, или 0,79154 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$. Полагая, что причина полученія столь большаго удѣльнаго вѣса состояла въ недовольно осторожномъ обращеніи со спиртомъ при наполненіи, перегонкѣ и т. п., я вновь испыталъ указанный способъ полученія спирта. Чтобъ сдѣлать его болѣе удобнымъ, натрій былъ употребленъ не въ отдѣльномъ состояніи, а въ сплавѣ со ртутью. Амальгама натрія представляетъ многія удобства: она все время остается на днѣ [1]), реагируетъ ровно, съ безводнымъ спиртомъ водорода, при обыкновенной температурѣ не выдѣляетъ (если не поглощается влаги), а со спиртомъ, даже имѣющимъ удѣльный вѣсъ 0,790 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., отдѣляетъ водородъ, во все время перегонки даетъ водородъ, который гораздо менѣе растворимъ въ спиртѣ, чѣмъ азотъ и кислородъ, и т. д. Легкость приготовленія и всѣхъ операцій съ амальгамой натрія, говоритъ въ пользу ея предпочтенія натрію. Для опытовъ служила кристаллическая амальгама, содержащая около 8% натрія. Когда былъ взятъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,790 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., то первая порція, полученная при перегонкѣ (чрезъ часъ, когда при обыкновенной температурѣ совершенно почти прекратилось отдѣленіе водорода), имѣла удѣльный вѣсъ:

Первая порція	0,78962	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 56
Вторая »	0,78970	» »	57

[1]) Натрій хотя тяжелѣе крѣпкаго спирта, но всплываетъ на поверхность его, вслѣдствіе быстраго отдѣленія водорода; въ безводномъ спиртѣ натрій на холоду тонетъ, но при нагрѣваніи всплываетъ по той же причинѣ.

Въ другой разъ взятъ былъ спиртъ въ 97,5% вѣса; онъ далъ слѣдующіе результаты:

Первая порція	0,78993	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 58
Вторая »	0,78983	» »	59
Третья »	0,78974	» »	60.

Это показываетъ, что до нѣкоторой степени амальгама дѣйствуетъ быстро и хорошо, но ниже 0,7896, она спирта не дастъ. При перегонкахъ съ амальгамою натрія замѣчается, что вмѣстѣ со спиртомъ постоянно перегоняется ртуть, маленькая капля которой скопляется въ пріемникѣ. Замѣтивъ это, я испыталъ реакцію спирта — она оказалась слабо щелочною. Прибавленіе небольшаго количества сѣрной кислоты и выпариваніе всей массы показало, что въ полученномъ спиртѣ находилось натровое соединеніе, и потому образовался остатокъ сѣрнонатровой соли. Это показываетъ, что натрій, въ видѣ ли металла, или въ видѣ этиловаго натрія, или просто въ видѣ водной окиси, отчасти перегоняется съ парами спирта. Нельзя приписать появленіе его ни растворенію натра изъ стекла, потому что тогда былъ бы натръ въ спиртѣ другихъ приготовленій (а его тамъ не было); ни перебрасыванію, потому что пары спирта должны восходить по крайней мѣрѣ на высоту 25 сантиметровъ и должны проходить чрезъ жидкость, постоянно накопляющуюся въ верхней части холодильника и оттуда отчасти обратно стекающую въ колбу. Во всякомъ случаѣ эти факты заставили меня вскорѣ оставить способъ отнятія воды посредствомъ амальгамы натрія.

Остается изложить опыты съ известью; но ихъ было сдѣлано столь много, что перечисленіе всѣхъ попытокъ было бы утомительно. Перехожу прямо къ важнѣйшимъ результатамъ.

Известь должна быть жирная; жесткая дѣйствуетъ очень медленно, она должна быть свѣжею, чтобъ не было подмѣси гидрата, — иначе послѣднія порціи получаются съ большимъ количествомъ воды, чѣмъ обыкновенно. Куски извести должны наполнять колбу такъ, чтобы уровень спирта былъ ниже поверхности извести. Пробы пропусканія паровъ почти безводнаго спирта чрезъ известь, были неудовлетворительны вѣроятно потому, что снарядъ вышелъ довольно сложнымъ. Смѣсь спирта съ известью въ хорошо закрытомъ (каучуковою пробкою) сосудѣ, сохраняется весьма долго, но долгое стояніе при обыкновенной температурѣ не приноситъ никакой выгоды относительно крѣпости получающагося спирта; если данъ спиртъ въ 99%, то послѣ двухдневнаго стоянія получается такой же результатъ, какъ и послѣ семи мѣсяцевъ. Если смѣсь стояла недолго, напримѣръ часа два или три, то прежде чѣмъ перегонять, ее должно продержать при температурѣ около 50—60° Ц. по крайней мѣрѣ полъ часа; иначе известь не отниметъ всей воды. Во всякомъ случаѣ, чтобы получить дѣйствительно безводный спиртъ посредствомъ извести, должно принять не только всѣ вышеописанныя предосторожности, но и имѣть спиртъ удѣльнаго вѣса не болѣе какъ 0,792 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. Если взятъ спиртъ болѣе водный, то нельзя быть увѣреннымъ въ полученіи безводнаго спирта. Это обстоятельство объясняется ближайшимъ разсмотрѣніемъ явленій, сопровождающихъ перегонку спирта съ известью. Привожу для примѣра опредѣленія удѣльнаго вѣса разныхъ порцій.

Спиртъ 95,5 процента вѣса стоялъ три недѣли съ известью.

Первая порція	0,79206	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 61
Вторая »	0,79007	»	62
Третья »	0,78993	»	63
Четвертая »	0,78990	»	64
Пятая »	0,78990	»	65
Шестая »	0,79005	»	66
Седьмая »	0,79083	»	67.

Спиртъ изъ 7-й порціи (уд. вѣсъ около 0,790 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.), стоялъ два дня съ известью взятою въ такомъ количествѣ, что спиртъ не покрывалъ извести.

Первая порція	0,78963	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 68
Вторая »	0,78946	»	69
Третья »	0,789442	»	70
Четвертая »	0,789456	»	71
Пятая »	0,789442	»	72
Шестая »	0,789473	»	73.

Тѣ же самыя условія опыта, но уровень спирта былъ на два-три сантиметра слоя выше кусковъ извести.

Первая порція	0,78995	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 74
Вторая »	0,78963	»	75
Третья »	0,789528	»	76
Четвертая »	0,789463	»	77
Пятая »	0,789460	»	78
Шестая »	0,789537	»	79.

Всѣ опыты показываютъ, что при перегонкѣ въ ваннѣ не выше 83°—85°, если весь дистиллатъ дѣлится на 6—7 порцій, первыя двѣ порціи имѣютъ удѣльный вѣсъ выше чѣмъ слѣдующія за тѣмъ порціи. Причину должно искать во-первыхъ въ томъ, что въ первой порціи находится вся вода, бывшая въ воздухѣ и на стѣнкахъ приборовъ; во-вторыхъ въ томъ, что первое нагрѣваніе содѣйствуетъ выдѣленію воды. Другой общій фактъ гораздо менѣе понятенъ—послѣдняя порція имѣетъ большій удѣльный, вѣсъ, чѣмъ предшествующія. Полагая, что это зависитъ отъ того, что спиртъ способенъ, при нѣкоторой температурѣ, отнимать воду отъ известковаго гидрата, я сдѣлалъ слѣдующій опытъ: въ колбу, наполненную известью, понемногу влилъ граммовъ двадцать воды, чтобы погасить часть извести, потомъ былъ влитъ спиртъ 7-й порціи, смѣсь оставлена на два дня и перегнана. Первая порція не опредѣлена.

Вторая порція	0,79025	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 80
Третія »	0,79008	»	81
Четвертая »	0,79036	»	82
Пятая »	0,79049	»	83.

Очевидно, по сравненію съ опредѣленіями n° 69, 70, 71 и 72, что спиртъ отнялъ воду отъ извести. Когда это было доказано, стало понятнымъ, почему подъ конецъ спиртъ получается водянистымъ: отношеніе между количествомъ спирта, и воды увеличивается весьма значительно подъ конецъ перегонки и потому выдѣляется больше послѣдней Можно также полагать, что при полученіи послѣдней порціи, нагрѣваніе массы увеличивается и тѣмъ измѣняется относительная прочность двойныхъ соединеній, образующихся изъ воды, спирта и извести. Во всякомъ случаѣ, впрочемъ, несомнѣнно, что законъ массъ и здѣсь, какъ во всѣхъ реакціяхъ, имѣетъ свое значеніе: явленіе измѣняется по относительному содержанію между водою, известью и спиртомъ. Не изслѣдуя это явленіе ближе, я искалъ пока только хорошаго въ практикѣ способа—навѣрное получать спиртъ опредѣленнаго удѣльнаго вѣса.

При выполненіи всѣхъ вышеуказанныхъ пріемовъ и предосторожностей, отбрасывая 1-ю, 2-ю и послѣднія порціи, взявши спиртъ не менѣе какъ въ 0,790 удѣльнаго вѣса (при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.), можно быть увѣреннымъ въ полученіи спирта имѣющаго удѣльный вѣсъ

отъ 0,78944 до 0,78946 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.

Такъ какъ разность на 0,00002 находится въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденія, то указанные предѣлы характеризуютъ одинъ опредѣленный спиртъ.

Итакъ есть возможность посредствомъ перегонки съ баритомъ и известью, получать навѣрное одинъ и тотъ же спиртъ, имѣющій удѣльный вѣсъ

0,77945 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.

Спрашивается, не содержитъ ли онъ воды или какихъ либо подмѣсей? Этотъ вопросъ долго занималъ меня и я пробовалъ разными путями рѣшить его. Нѣкоторые перепробованные способы (опредѣленіе упругости паровъ, удѣльнаго вѣса паровъ и др.) оказались вполнѣ неприменимыми; я ихъ не описываю. Другіе способы испытанія дали неясные или сомнительные результаты, напр. испытаніе баритомъ, нагрѣваніе съ средними сухими сложными эѳирами въ запаянной трубкѣ (способъ Бертело), проба цинкэтиломъ и др. Всѣ эти попытки хотя и стоили много времени, но не стоютъ описанія, потому что недали никакихъ точныхъ результатовъ при сравнительномъ испытаніи спиртовъ, имѣющихъ удѣльный вѣсъ 0,78945 и 0,7897—0,7896 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. Чувствительнѣе всѣхъ другихъ испытаній всетаки было нагрѣваніе съ среднимъ сухимъ сложнымъ эѳиромъ. Но должно замѣтить, что полученіе средняго сухаго эѳира—напримѣръ уксуснаго, есть дѣло весьма затруднительное, если требуется абсолютное отсутствіе воды, которое здѣсь узнается легко—простымъ нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ нѣсколько часовъ при 150—200°. Если есть малая подмѣсь воды—эѳиръ сдѣлается при этомъ кислымъ. Если средній сухой эѳиръ смѣшать (при соблюденіи всѣхъ предосторожностей для устраненія влажности) со спиртомъ удѣльнаго вѣса 0,78945 то даже послѣ нагрѣванія втеченіи 30 часовъ (въ три промежутка), реакція остается средняя. Если взять спиртъ удѣльнаго вѣса 0,790 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., то послѣ четырехъ часовъ появляется реакція уже довольно ясно кислая; но если взять промежуточный спиртъ, то результатъ сомнителенъ, что легко и объясняется весьма малымъ количествомъ могущей образоваться кислоты.

Самыми положительными доказательствами въ пользу безводности и вообще чистоты спирта, имѣющаго при 20° уд. вѣсъ 0,78945, я считаю слѣдующія:

Такой спиртъ не отдастъ болѣе воды извести, какъ долго ни нагрѣвался бы съ нею. При перегонкѣ спирта, вмѣсто пріемника была поставлена (когда уже отогнались двѣ первыхъ порціи) колба съ известью только что вновь прокаленною и остывшею подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою. Въ эту колбу собраны были третья, четвертая и пятая порціи отъ двухъ перегонокъ. Колба была снабжена восходящимъ холодильникомъ, оканчивающимся длинною трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Въ этомъ состояніи приборъ былъ нагрѣтъ въ паровой ваннѣ, такъ что шла очень быстрая перегонка, но пары сгущались и падали обратно. Такое нагрѣваніе продолжалось три часа, потомъ нагрѣваніе было уменьшено, такъ что только немного спирта доходило въ нижнюю часть холодильника и въ этомъ состояніи нагрѣваніе продолжалось часовъ шесть. Потомъ колба была закупорена и завязана, и на ночь оставлена при температурѣ около 40° Ц. На утро была сдѣлана перегонка и получились порціи:

Первая	0,789502	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 84
Вторая	0,789443		85.
Третья	0,789453		86.
Четвертая	0,789447		87.

Второе доказательство есть самое элементарное, но въ то же время одно изъ самыхъ сильныхъ: это перегонка спирта въ отдѣльности. Отъ двухъ перегонокъ были собраны въ колбу среднія порціи со всею возможною осторожностію. Удѣльный вѣсъ такой смѣси, опредѣленный въ сосудахъ D и E, былъ:

0,789452 и 0,789463 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. . . . . . n° 88 и 89.

Среднее 0,789457. Изъ этой колбы тотчасъ произведена перегонка и собранные продукты составили 5 порцій. Удѣльные вѣса ихъ были слѣдующіе:

Первая	0,78963 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 90.
Вторая	0,789450	« 91.
Третья	0,789463	« 92.
Четвертая	0,789443	« 93.
Пятая	0,789453	« 94.

Первая порція получила свою влагу конечно отъ воздуха, стѣнокъ приборовъ и т. п., всѣ же слѣдующія порціи представляютъ, въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденія, совершенно одинъ и тотъ же уд. вѣсъ, какой имѣлъ взятый спиртъ. Среднее изъ четырехъ послѣднихъ порцій есть: 0,789452.

Повтореніе этого опыта убѣдило меня, что при перегонкѣ спирта уд. вѣса 0,78945 не образуется спирта болѣе легкаго и болѣе тяжелаго. Если взять спиртъ удѣльнаго вѣса 0,7900 — 0,7896, то разность продуктовъ очень ясна, двѣ или три первыя (и послѣдняя хотя въ малой степени) порціи имѣютъ высшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ слѣдующія. Напр., перегонка спирта 0,78962 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., который былъ полученъ при употребленіи хлористаго кальція и собранъ отъ разныхъ перегонокъ (порціи сохранялись подъ колоколомъ съ хлористымъ кальціемъ и предъ опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса ихъ смѣсь была прокипячена и охлаждена въ сухой атмосферѣ); эти перегонки дали слѣдующія числа:

Первая	порція	0,78989 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	n° 95.
Вторая	»	0,78975 »	96.
Третья	»	0,78960 »	97.
Четвертая	»	0,78962. »	98.

Необходимо замѣтить, что безводный спиртъ полученный съ известью, имѣетъ особый, слабый, характеристическій запахъ, котораго незамѣчается у самаго крѣпкаго спирта, получающагося чрезъ простую отгонку очищеннаго спирта. Этотъ послѣдній имѣетъ очень слабый, нѣжный, если можно такъ выразиться, запахъ эѳировъ.

Замѣчательно то, что при перегонкѣ известковаго безводнаго спирта въ отдѣльности, этотъ запахъ значительно уменьшается. Ни одна изъ порцій не имѣетъ уже того рѣзкаго запаха, какой былъ прежде во всей массѣ. Изъ этого должно вывести заключеніе, что пахучее вещество спирта отлично отъ него и подмѣшано къ нему въ столь ничтожныхъ количествахъ, что значительное уменьшеніе его не оказываетъ вліянія на удѣльный вѣсъ.

Третье и самое, конечно, лучшее доказательство значительной (въ предѣлахъ точности опредѣленія уд. вѣса) чистоты безводнаго спирта, полученнаго съ известью — составляетъ то, что смѣшеніе этого спирта съ водою даетъ спиртъ точно такихъ же свойствъ, какъ и спиртъ полученный прямою отгонкою изъ очищеннаго спирта. Эту пробу дѣлалъ Фоунсъ. Въ моихъ изслѣдованіяхъ находится ясное подтвержденіе справедливости этого факта. Сличеніе полученныхъ мною чиселъ съ числами Гильпина показываетъ, что въ предѣлахъ точности моихъ и его наблюденій существуетъ полное согласіе. Но это сравненіе еще не вполнѣ доказательно, потому что Гильпину свойственны довольно значительныя погрѣшности. Три отдѣльныя наблюденія, нарочно для этой цѣли предпринятыя мною, показали, что и въ предѣлѣ точности моихъ наблюденій, спирты оказываются тождественными: будутъ ли они получены изъ безводнаго спирта, или приготовлены чрезъ смѣшеніе воды съ крѣпкимъ спиртомъ, отогнаннымъ изъ слабаго очищеннаго спирта. Факты служащіе для этихъ сравненій и часть самыхъ сравненій, приведены въ послѣдней главѣ, а потому и не останавливаюсь болѣе на нихъ.

Чтобы дополнить необходимыя свѣдѣнія о безводномъ спиртѣ, я опредѣлилъ, принимая всѣ извѣстныя

предосторожности, его температуру кипѣнія. Она по тремъ опредѣленіямъ, послѣ поправки на температуру ртути и на высоту барометра (пользуясь данными Реньо), была:

78°,302; 78°,300 и 78°,307,

съ точностію до 0°,01. Слѣдовательно, она выше той (78°,28), которую Реньо опредѣлилъ по своимъ изслѣдованіямъ о давленіи паровъ безводнаго спирта. Разность ничтожна и можетъ быть зависитъ отъ неполной чистоты спирта, употребленнаго Реньо, а можетъ быть и отъ термометровъ.

Для опредѣленія расширенія спирта былъ употребленъ способъ удѣльныхъ вѣсовъ. Такъ какъ самыя точныя наблюденія можно дѣлать при 0° и при обыкновенной температурѣ, то и были сдѣланы преимущественно эти опредѣленія.

Первое опредѣленіе 4-й порціи, уже упомянутой подъ n° 87.

Удѣльный вѣсъ при	$\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	0,806263	99.
» » »	$\frac{19^\circ,37}{4^\circ}$ Ц.	0,789979	(87)
» » »	$\frac{27^\circ,99}{4^\circ}$ Ц.	0,782683	100.

Это опредѣленіе сдѣлано въ сосудѣ E и заключаетъ среднюю погрѣшность не болѣе 0,00002.

Второе опредѣленіе въ приборѣ D. Спиртъ изъ третьей порціи упомянутой, подъ n° 92.

Удѣльный вѣсъ при	$\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	0,806260	n° 101.
» » »	$\frac{9^\circ,89}{4^\circ}$ Ц.	0,797979	102.
» » »	$\frac{15^\circ,06}{4^\circ}$ Ц.	0,793620	103.
» » »	$\frac{20^\circ,01}{4^\circ}$ Ц.	0,789455	(92).

Для третьяго и четвертаго опредѣленія былъ взятъ спиртъ 4-й порціи отъ особой перегонки. Третье опредѣленіе въ приборѣ E, четвертое въ приборѣ D. Третье опредѣленіе:

Удѣльный вѣсъ при	$\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	0,806250	n° 105.
» » »	$\frac{15^\circ,18}{4^\circ}$ Ц.	0,793521	106.
» » »	$\frac{29^\circ,96}{4^\circ}$ Ц.	0,781013	107.

Четвертое опредѣленіе:

Удѣльный вѣсъ при	$\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	0,806243	n° 108.
» » »	$\frac{10^\circ,38}{4^\circ}$ Ц.	0,797553	109.
» » »	$\frac{19^\circ,59}{4^\circ}$ Ц.	0,789485	110.
» » »	$\frac{30^\circ,83}{4^\circ}$ Ц.	0,780247	111.

Интерполируя по способу наименьшихъ квадратовъ и принимая во вниманіе, что въ 6-й десятичной во всякомъ случаѣ уже заключается погрѣшность, получимъ выраженіе для удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, отнесеннаго къ водѣ при наибольшей плотности:

$$d_t = 0{,}80625 - 0{,}0008340\,t - 0{,}00000029\,t^2.$$

Это выраженіе даетъ удѣльные вѣса безводнаго спирта:

при	0°	уд. вѣсъ	0,80625
»	5°	»	0,80207
»	10°	»	0,79788
»	15°	»	0,79367
»	20°	»	0,78945
»	25°	»	0,78522
»	30°	»	0,78096.

Сличимъ, опредѣленное такимъ образомъ, расширеніе безводнаго спирта съ результатами другихъ наблюдателей: Коппа, Ге-Люссака (по вычисленію Пулье), Мунке и Баумхауэра.

Объемъ безводнаго спирта при разныхъ температурахъ, принимая объемъ при 0° за 1, по даннымъ нѣсколькихъ наблюдателей:

	По Ге-Люссаку (Пулье).	По Мунке.	По Коппу.	По Баумхауэру.	По моимъ опредѣленіямъ.
При 10°	—	1,01044	1,01052	1,0103	1,01049
» 15°	1,01472	1,01586	1,01585	1,0156	1,01585
» 20°	—	1,02138	1,02128	1,0210	1,02128
» 30°	1,03094	1,03271	1,03242	1,0321	1,03238.

Въ предѣлѣ погрѣшности моихъ опредѣленій (около 0,00005), числа полученныя мною тождественны съ числами Коппа, а потому поправка (выноска стр. 63) сдѣланная по даннымъ Коппа оказывается вполнѣ справедливою. Впрочемъ, это согласіе было для меня неожиданно, потому что Коппъ имѣлъ спиртъ другаго удѣльнаго вѣса, а именно: 0,79277 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц., т. е. болѣе водянистый. Такое согласіе можно приписать или случайности, или малому измѣненію въ расширеніи спирта по прибавленіи къ нему небольшаго количества воды. Изъ дальнѣйшихъ изслѣдованій оказалось, что послѣднее справедливо.

Излагая способы полученія безводнаго спирта, я коснулся тѣхъ причинъ, которыя, по моему мнѣнію, объясняютъ различіе полученныхъ мною результатовъ отъ результатовъ другихъ наблюдателей.

Эти причины достаточно объясняютъ замѣченныя разности, а потому, не останавливаясь на этомъ предметѣ, перехожу къ результатамъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ смѣсей спирта съ водою около точки наибольшаго сжатія. Изложеніе этого предмета не отниметъ много времени у моихъ читателей, хотя въ практическомъ выполненіи оно стоило мнѣ не меньшаго труда, чѣмъ и разработка вопроса о безводномъ спиртѣ.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

О НАИБОЛЬШЕМЪ СЖАТІИ, ПРОИСХОДЯЩЕМЪ ПРИ ВЗАИМНОМЪ РАСТВОРЕНІИ БЕЗВОДНАГО СПИРТА И ВОДЫ.

Сравнивая опредѣленія разныхъ наблюдателей и принимая во вниманіе наибольшую погрѣшность ихъ наблюденій, можно вывести, что наибольшее сжатіе происходитъ при 44—49 процентахъ вѣса спирта. На основаніи этого, желая съ возможною точностію опредѣлить составъ той смѣси спирта и воды, которой при разныхъ температурахъ соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе, я изслѣдовалъ смѣси, содержащія отъ 40 до 50 процентовъ безводнаго спирта. Это изслѣдованіе состоитъ изъ двухъ главныхъ частей: приготовленія смѣсей и опредѣленія ихъ удѣльнаго вѣса. Опишу первое, второе изложено во второй главѣ.

Для смѣшенія употреблялись особые, сдѣланные Гейсслеромъ въ Петербургѣ, легкіе стеклянные сосуды, вмѣстимостію отъ 100 до 150 куб. сантиметровъ съ легкими (внутри пустыми) пробками. Было обращено особое вниманіе на тщательность пришлифовки пробокъ. Первоначально была опредѣлена воздухоизмѣщаемость и абсолютный вѣсъ каждаго изъ трехъ употреблявшихся сосудовъ. Для смѣшеній употреблялась дистиллированная вода особо приготовленная, прокипяченная [1] и не содержащая воздуха, потому что она охлаждалась въ колбѣ закупоренной во время кипѣнія. Безводный спиртъ для смѣшеній приготовлялся въ тотъ же день и сохранялся возможно короткое время. При вливаніи его употреблялись всѣ предосторожности, какія описаны въ предъидущей главѣ. Сперва вливалась вода посредствомъ трубки, идущей со дна той колбы, въ которой находилась вода, и доходящей до дна прибора, назначеннаго для смѣшенія. Этимъ устранялось до нѣкоторой степени поглощеніе воздуха водою. Количество вливаемой воды заранѣе приблизительно опредѣлялось по емкости сосуда служащаго для смѣшенія, по высотѣ слоя воды. Воду я вливалъ прежде спирта потому, что она менѣе летуча и болѣе тяжела, чѣмъ спиртъ. Занимая нижній слой, она почти не смѣшивалась со спиртомъ послѣ его прилитія. Это отсутствіе смѣшенія, было необходимо для того, чтобы избѣжать нагрѣванія, которое потребовало бы охлажденія предъ взвѣшиваніемъ и, слѣдовательно, отдалило бы взвѣшиваніе, слѣдующее послѣ прилитія спирта.

Когда было влито надлежащее количество воды, тогда производилось взвѣшиваніе сосуда съ водою, замѣчалась температура и состояніе барометра и такимъ образомъ получались величины, необходимыя для опредѣленія истиннаго вѣса воды. Способъ взвѣшиванія и поправокъ тотъ же, какой описанъ во второй главѣ.

Когда сосудъ съ водою былъ взвѣшенъ, вливался со всѣми предосторожностями безводный спиртъ до опредѣленнаго объема. Для этого переливанія употреблялся способъ описанный на стр. 48, съ тѣмъ различіемъ, что свободный конецъ сифона, служащаго для переливанія, вправлялся въ одно изъ отверстій пробки подходящей къ горлу сосуда служащаго для смѣшенія. Въ другомъ отверстіи укрѣплена трубка, кончающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Спиртъ приходилось вливать струею, по

---

[1]) Колбы, которыя въ прошломъ году приготовлялъ Ратингъ, негодны были для этого — вода растворяла замѣтное количество стекла; я употреблялъ колбы, купленныя мною въ Гейдельбергѣ, потому что онѣ оказались пригодными. Нынѣ Ратингъ доставилъ мнѣ пробы стекла новаго приготовленія. Доставленныя колбы оказались сдѣланными изъ стекла вполнѣ нерастворимаго при обыкновенныхъ условіяхъ опыта.

струя направлялась на стѣнку вкось, чтобы не было брызгъ. Вливаемый спиртъ ложился слоемъ поверхъ воды. Не перемѣшивая, сосудъ съ водою и спиртомъ (конечно запираемый тотчасъ послѣ отнятія сосуда со спиртомъ) переносился на вѣсы и взвѣшивался. Особая проба показала, что при этомъ температура смѣси повышается не болѣе какъ на 0°,5 Ц., что имѣетъ малое вліяніе на точность поправки взвѣшиванія. Объемъ воды и спирта (что нужно для поправки взвѣшиванія) вычислялся по ихъ вѣсу и температурѣ, замѣчаемой тотчасъ послѣ смѣшенія въ стклянкахъ, изъ которыхъ вливался спиртъ и вода. Итакъ при вычисленіи всѣ взвѣшиванія исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Если при этой поправкѣ и сдѣлана погрѣшность, вслѣдствіе недостаточно-точнаго опредѣленія объема взвѣшиваемой жидкости, то эта погрѣшность отзовется на процентѣ весьма малою величиною, потому что вся-то поправка на взвѣшиваніе въ воздухѣ не превосходитъ 0,008 вѣсоваго процента.

Такъ какъ вѣсъ смѣси спирта и воды не былъ ни раза менѣе 90 граммовъ, то опредѣляя наибольшую погрѣшность процента, подобно тому какъ на стр. 7, получимъ, что она не болѣе 0,0045, если принять даже, что погрѣшность при взвѣшиваніи пустаго сосуда = 0,0005, а при взвѣшиваніи сосуда съ водою и спиртомъ она=0,002. А такая ошибка въ процентѣ дастъ при спиртахъ отъ 40 до 54% вѣса, разность въ удѣльномъ вѣсѣ не болѣе 0,000010, а потому погрѣшность въ процентѣ во всякомъ случаѣ должно считать очень малою, сравнительно съ погрѣшностію въ удѣльномъ вѣсѣ.

Тотчасъ по окончаніи взвѣшиванія воды и спирта, жидкость въ сосудѣ перемѣшивалась сперва осторожнымъ взбалтываніемъ, чтобы видѣть, отдѣляются ли при смѣшеніи пузырьки газа, или нѣтъ. Если замѣчались пузырьки (что случилось два раза), то смѣсь не употреблялась для изслѣдованія, потому что содержаніе азота и кислорода въ спиртѣ значительно увеличиваетъ его вѣсъ, а именно: если 50 куб. сант. спирта поглотятъ наибольшее (для темп. 15° Ц.) количество азота и кислорода, то вѣсъ ихъ увеличится почти на сантиграммъ. Если не принимать во вниманіе этого обстоятельства, можно имѣть въ процентѣ погрѣшность до 0,02. Когда при первомъ осторожномъ смѣшеніи не отдѣлялось пузырьковъ, тогда смѣшеніе производилось сперва вращеніемъ сосуда около оси (чтобы спиртъ не попалъ въ пространство между пробкою и стклянкою), потомъ простымъ взбалтываніемъ, продолжавшимся минуты двѣ и повторявшимся чрезъ нѣкоторый промежутокъ. Этимъ, конечно, вводился въ растворъ воздухъ, но поглощеніе воздуха водянистыми спиртами весьма мало и оставленіе на нѣкоторое время, или всякій другой способъ смѣшенія, влечетъ за собой большія ошибки отъ испаренія спирта. Сосудъ со смѣсью послѣ взбалтыванія помѣщался прямо въ тающій ледъ для охлажденія. По временамъ онъ вынимался и взбалтывался. Когда смѣсь охлаждалась, ею наполнялся сосудъ для удѣльнаго вѣса тѣмъ же путемъ, какъ и при опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта. Опредѣленія удѣльнаго вѣса производились сперва при 0°, потомъ при температурѣ около 10°, около 15°, около 20° и около 30°. Для нѣкоторыхъ смѣсей дѣлалось опредѣленіе въ двухъ сосудахъ. Для нѣкоторыхъ смѣсей сдѣланы были также опредѣленія въ приборахъ G и F при температурахъ около — 15° и при температурахъ около 40° и 50°; но эти опредѣленія не полны, содержатъ въ себѣ довольно значительную погрѣшность въ опредѣленіи температуры (потому что ванны не постоянны), требуютъ повторенія, и потому не привожу ихъ теперь, надѣясь вскорѣ привести ихъ въ порядокъ, пересмотрѣть, дополнить и особенно опредѣлить удѣльные вѣса воды и спирта при столь низкихъ температурахъ. Несмотря на значительныя погрѣшности, для температуры — 15°, вычисляемое наибольшее сжатіе приходится при ней, судя по сдѣланнымъ мною наблюденіямъ въ томъ же мѣстѣ, какъ и для другихъ температуръ. Чтобы провѣрить, не происходитъ ли при довольно продолжительныхъ операціяхъ (пяти опредѣленій удѣльнаго вѣса) какого либо ощутительнаго измѣненія въ удѣльномъ вѣсѣ спирта (отъ испаренія), два раза былъ опредѣленъ вторично удѣльный вѣсъ при температурѣ около обыкновенной (15° Ц.); оказалось, что замѣченныя разности не превышаютъ предѣла погрѣшностей наблюденія.

Перечисляю численные результаты, полученные для температуръ отъ 0° до 30° Ц., начиная со спиртовъ, содержащихъ наименѣе безводнаго спирта. Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при наибольшей ея плотности.

I. Спиртъ, содержащій 39,890 процентовъ по вѣсу безводнаго спирта; опредѣленія въ приборѣ D.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,949543	n° 112
»	9°,78	»	0,942900	113
	15°,20	»	0,939077	114
»	25°,83	»	0,931258	115.

II. Спиртъ, содержащій 40,137 процентовъ по вѣсу безводнаго спирта, имѣетъ удѣльные вѣса (опредѣленія въ приборѣ E):

При	0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,949101	n° 116
»	10°,72	»	0,941802	117
»	14°,39	»	0,939171	118
»	17°,37	»	0,937029	119
»	20°,01	»	0,935081	120
»	30°,72	»	0,927042	121.

Тотъ же самый спиртъ, опредѣленія въ приборѣ D.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,949078	n° 122
»	14°,40		0,939168	123

III. Смѣсь, содержащая 42,003 процента безводнаго спирта по вѣсу; опредѣленія въ приборѣ E.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,945620	n° 124
»	10°,42	»	0,938323	125
»	15°,01	»	0,934970	126
»	20°,30	»	0,931037	127
»	31°,20	»	0,922656	128.

Тотъ же спиртъ, приборъ F.

При	0°		0,945631	n° 129.

Тотъ же спиртъ, приборъ G.

При	0°		0,945617	n° 130
»	15°,93		0,934298	131.

IV. Содержаніе безводнаго спирта 43,807 процентнаго вѣса, опредѣленія въ приборѣ E.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,942091	n° 132
»	10°,13	»	0,934883	133
»	15°,98	»	0,930500	134
»	30°,05	»	0,919643	135.

V. Содержаніе безводнаго спирта = 44,992 процента по вѣсу, опредѣленія въ приборѣ E.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,939791	n° 137
»	9°,78	»	0,932720	137
»	15°,17	»	0,928638	138
»	20°,30	»	0,924715	139
»	30°,02	»	0,917102	140.

Тотъ же спиртъ, приборъ G.

При	0°	удѣльный вѣсъ	0,939781	n° 141.

Тотъ же спиртъ приборъ E, повѣрочное опредѣленіе:

при 15°23 удѣльный вѣсъ 0,928620 . . . . n° 142.

VI. Содержаніе безводнаго спирта 45,723 процента, приборъ D.

При 0	удѣльный вѣсъ	0,938333	n° 143
» 10°10	»	0,930950	144
» 15,30	»	0,927008	145
» 21,02	»	0,922580	146
» 29,83	»	0,915659	147.

VII. Содержаніе безводнаго спирта 46,170 процентовъ по вѣсу, приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,937420	n° 148
» 10,32	»	0,929871	149
» 14,83	»	0,926408	150
» 20,10	»	0,922321	151
» 29,93	»	0,914592	152.

Тотъ же спиртъ, въ томъ же приборѣ, послѣ небольшаго добавленія спирта того же процентнаго содержанія, повѣрочное опредѣленіе:

при 0°	удѣльный вѣсъ	0,937417	n° 153
» 15,10	»	0,926209	154.

Тотъ же спиртъ; приборъ F.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,937435 . . . . n° 155.

Тотъ же спиртъ; приборъ G.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,937402 . . . . n° 156.

VIII. Процентное содержаніе безводнаго спирта = 47,925; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,933750	n° 157
» 11°01	»	0,925548	158
» 15,83	»	0,921829	159
» 19,93	»	0,918611	160
» 30,70	»	0,910101	161.

IX. Содержаніе безводнаго спирта = 49,504 процентовъ по вѣсу, приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,930451	n° 162
» 9°,97	»	0,922942	163
» 14°,93	»	0,919095	164
» 20°,02	»	0,915089	165
» 30°,09	»	0,906768	166.

(Опредѣленіе при 30°,09 сомнительно, потому что въ журналѣ оказалась неясность въ написанныхъ цифрахъ.)

Тотъ же спиртъ; приборъ F.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,930437 . . . . n° 167.

Тотъ же спиртъ; приборъ G.

При 15,02 удѣльный вѣсъ 0,919024 . . . . n° 168.

X. Процентное содержаніе безводнаго спирта = 50,275; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,928825	n° 169
» 10,12	»	0,921137	170
» 15,20	»	0,917189	171
» 20,08	»	0,913320	172
» 30,18	»	0,904963	173.

Безводный спиртъ приготовленный для этого опредѣленія, взятъ изъ третьей порціи особой перегонки. Такъ-какъ у меня родилось сомнѣніе въ отношеніи стклянки, изъ которой былъ взятъ безводный спиртъ, то сдѣлано было опредѣленіе его удѣльнаго вѣса. Оказалось, что уд. вѣсъ при 15°,10 равенъ 0,793602, или при 15° = 0,793686, что и показало несправедливость сомнѣнія. Я привожу этотъ фактъ какъ одинъ изъ многихъ постоянно убѣждавшихъ меня, что поступая по способу установленному въ главѣ 3-й, постоянно получается безводный спиртъ одного и того же удѣльнаго вѣса.

XI. Процентное содержаніе безводнаго спирта 51,830 по вѣсу; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,925482	n° 174
10°,01	»	0,917830	» 175
14,80	»	0,914083	» 176
21,30	»	0,908903	» 177
30,69	»	0,901213	» 178.

XII. Безводнаго спирта на 100 частей по вѣсу 53,935; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,920870	n° 179
10,20	»	0,913008	» 180
14,91	»	0,909271	» 181
21,23	»	0,904183	» 182
30,00	»	0,897008	» 183.

Вотъ факты, служившіе для выводовъ, приведенныхъ въ этой главѣ. Впослѣдствіи, когда дѣлались остальныя наблюденія, приведенныя въ слѣдующей главѣ, я сдѣлалъ нѣсколько отрывочныхъ наблюденій въ этомъ же промежуткѣ; но не привожу ихъ, потому что они не полны и не служили мнѣ для выводовъ о положеніи точки наибольшаго сжатія.

Чтобы сдѣлать исчисленныя данныя сравнимыми, должно было прежде всего привести ихъ къ однимъ и тѣмъ же температурамъ: 0°, 10°, 15°, 20° и 30°. Такъ какъ удѣльные вѣса, въ пространствѣ между 40 и 54 процентами, измѣняются съ температурою весьма правильно, а именно, въ предѣлахъ точности наблюденія, вторыя разности (при равныхъ промежуткахъ температуръ) уже можно принять за постоянныя, то для интерполированія можно было довольствоваться выраженіемъ:

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Такъ-какъ мнѣ нужно было ввести только малыя поправки въ удѣльные вѣса, потому что температуры наблюденія близки къ тѣмъ, для которыхъ требовалось найти удѣльные вѣса, то я старался еще больше упростить интерполированіе. Въ тоже время мнѣ хотѣлось по возможности избѣжать при вычисленіи всякихъ величинъ, погрѣшность которыхъ была бы различна отъ той погрѣшности, какую даетъ опытъ, а потому поступалъ такъ: интерполировалъ не самыя удѣльные вѣса, а ихъ конечныя разности для промежутка равнаго 1°. Находимая разность отнесена къ средней температурѣ. При этомъ я ввелъ и наблю-

денія при низкихъ (около — 15°), и при высокихъ температурахъ (отъ 30 до 50°), которые по ихъ неполнотѣ не привелъ на предъидущихъ страницахъ. Такъ напримѣръ, для 42,003 процентовъ данныя суть:

для — 15°,25	уд. вѣсъ	95534,2	
» » 0	»	94562,3	(сред изъ 3-хъ)
» » 10,42	»	93832,3	
» » 15,47	»	93463,4	(сред. изъ 2-хъ)
» » 20,30	»	93103,7	
» » 31,20	»	92265,6	
» » 38,70	»	91666,3	
» » 50,30	»	90706,2.	

(При этихъ, равно какъ и при всѣхъ послѣдующихъ вычисленіяхъ, уд. вѣсъ воды принятъ равнымъ 100000, что облегчаетъ вычисленія.) Изъ нихъ выводимъ, что

при — 7°,6	конечная разность =	— 64,8
» » 5,2	» » »	» 70,1
» » 13,0	» » »	» 73,0
» » 17,9	» » »	» 74,4
» » 25,7	» » »	» 76,8
» » 35,0	» » »	» 79,9
» » 44,5	» » »	» 82,8.

Измѣненіе этихъ разностей достаточно вѣрно, въ предѣлахъ точности наблюденій, выражается уравненіемъ прямой

$$a + bp;$$

а потому при интерполированіи, я довольствовался двумя членами. Интерполированіе производилось по способу наименьшихъ квадратовъ, по пріемамъ даннымъ П. Л. Чебышевымъ [1]). Эти пріемы такъ облегчаютъ большія интерполированія, какихъ мнѣ пришлось дѣлать большое число, что и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ (исключая одного, который изложенъ въ этой главѣ), я считалъ уже полезнымъ держаться этихъ пріемовъ. Указаніемъ и объясненіемъ этихъ пріемовъ, равно какъ и многими другими весьма полезными совѣтами, я обязанъ П. Л. Чебышеву.

Интерполированіе тѣхъ данныхъ, которыя приведены для 42,003 процентовъ, дало для конечныхъ разностей выраженіе:

$$68{,}07 + 0{,}33911.$$

Чтобы опредѣлить удѣльный вѣсъ при 10°, должно знать, на сколько нужно увеличить удѣльный вѣсъ, данный для 10°,42. По выраженію 68,07 + 0, 33911 находимъ, что при 10°,21 значеніе конечной разности есть 71,5; слѣдовательно къ удѣльному вѣсу при 10°,42, а именно къ 93832,3, должно прибавить 71,5 × 0,42 или 30,0, чтобы получить удѣльный вѣсъ при 10°. Онъ будетъ равенъ 93862,3.

Такимъ образомъ для каждаго изъ 12-ти смѣшеній найденъ былъ удѣльный вѣсъ при температурахъ 0, 10, 15, 20 и 30°. Если было нѣсколько опредѣленій, то взято среднее, но не безразлично, а принимая во вниманіе точность опредѣленія. Опредѣленія въ приборахъ G и F менѣе точны, чѣмъ въ D и E. Для того, чтобы при этихъ вычисленіяхъ поступать притомъ съ возможно большею скоростію, заранѣе былъ опредѣленъ *вѣсъ* наблюденій, полученныхъ каждымъ изъ приборовъ. Для вычисленія его я руководствовался данными, приведенными на стр. 61 для наибольшей погрѣшности наблюденій. Если вѣсъ наблюденій въ приборѣ E примемъ за 10, то вѣсъ наблюденій въ приборѣ C = 2 D = 6, въ G = 3 въ F = 3, а потому,

[1]) *P. Tchébychef.* Memoires de l'Academie Imp. des sciences de St.-Pétersbourg. VII serie, T. 1. № 15, 1859.

когда приходилось брать среднее, то каждый результатъ множился на вѣсъ наблюденія, произведенія складывались и сумма раздѣлялась на сумму вѣсовъ наблюденій всѣхъ приборовъ, въ которыхъ были сдѣланы опредѣленія.

Когда составлены были для указанныхъ температуръ таблицы удѣльныхъ вѣсовъ, тогда въ послѣднихъ сдѣлано было, для упрощенія вычисленій, небольшое измѣненіе: удѣльные вѣса отнесены къ десятымъ долямъ процентовъ, а не къ тысячнымъ. Чтобы сдѣлать поправку удѣльныхъ вѣсовъ на сотыя и тысячныя доли процентовъ, я интерполировалъ для каждой температуры конечныя разности измѣненія удѣльныхъ вѣсовъ на 1% спирта, подобно тому, какъ было сдѣлано интерполированіе для конечныхъ разностей измѣненія удѣльныхъ вѣсовъ на 1°. Такъ-какъ поправка удѣльнаго вѣса, соотвѣтствующая измѣненію не болѣе какъ на 0,05%, не превышала 11,3, то при этой поправкѣ, равно какъ и при первой, не сдѣлано конечно ни какой новой погрѣшности. Интерполированія для того и производились надъ конечными разностями, чтобы получающіяся числа для удѣльныхъ вѣсовъ были какъ можно ближе къ натуральнымъ числамъ, даннымъ прямымъ опытомъ.

Такими-то вычисленіями составилась таблица удѣльныхъ вѣсовъ, которую и привожу здѣсь, удерживая только пять десятичныхъ (кромѣ 0°) знаковъ, потому что въ шестомъ уже большая погрѣшность.

Процентъ безв. спирта по вѣсу.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{10^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{30^\circ}{4^\circ}$ Ц.
39,9	94952,5	94273	93920	93521	92808
40,1	94915,9	94237	93881	93501	92767
42,0	94562,9	93862	93498	93126	92360
43,8	94210,5	93499	93125	—	91970
45,0	93977,0	93254	92875	92493	91710
45,7	93837,0	93106	92729	92342	91558
46,2	93735,8	93004	92622	92233	91447
47,9	93380,2	92625	92253	91861	91072
49,5	93045,2	92291	91905	91511	90686
50,3	92877,1	92117	91730	91334	90512
51,8	92554,8	91790	92399	91002	90185
53,9	92094,7	91324	90928	90526	89709.

Наибольшая погрѣшность въ наблюденіяхъ удѣльнаго вѣса не одинакова при разныхъ температурахъ потому что погрѣшность въ опредѣленіи температуръ весьма различна, т. е. значеніе послѣдняго числа въ выраженіи IX весьма различно. При 0° погрѣшности въ температурѣ почти не можетъ быть, потому $a(t) = 0$. При температурѣ около 15° и 20° погрѣшность въ температурѣ невелика, потому что ванны сохраняютъ при извѣстныхъ предосторожностяхъ довольно долго свою температуру. Полагаю, что для этихъ температуръ въ моихъ опредѣленіяхъ не сдѣлано большей погрѣшности, какъ на 0°,02 Ц., а потому для этихъ температуръ $a(t) = 0{,}02$. Для температуры около 10° погрѣшность будетъ немного больше, потому что ванна уже не такъ постоянна, но все же не должно думать, что погрѣшность болѣе 0°,04. Для 30° эта погрѣшность будетъ самая большая, потому что такая ванна скорѣе другихъ мѣняетъ температуру, конечно не только отъ лучеиспусканія, но также и отъ болѣе усиленнаго испаренія. Для этой температуры наибольшую погрѣшность $a(t)$ должно положить равною 0°,06. На основаніи этого, вычисляемъ по формулѣ IX среднія, для приборовъ D и E, погрѣшности въ удѣльныхъ вѣсахъ, принимая, что погрѣшность въ объемѣ равна 0,2 дѣленіямъ трубочки и что измѣненіе удѣльнаго вѣса изслѣдуемыхъ спиртовъ на 1° Ц. = 0,00075 и, наконецъ, принимая, что наибольшая погрѣшность взвѣшиванія = 0,0003.

Наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ а (S) при $0^\circ = 0{,}000023$
» » » » » $10^\circ = 0{,}000053$
» » » » » $15^\circ = 0{,}000038$
» » » » » $20^\circ = 0{,}000038$
» » » » » $30^\circ = 0{,}000068$.

А потому опредѣлимъ по формулѣ VII наибольшія погрѣшности для сжатій при разныхъ температурахъ, принимая, что для безводнаго спирта погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ, а (d), не болѣе 1 и что а $(p) = 0{,}003$.

Наибольшая погрѣшность въ сжатіи (для приборовъ D и E) при $0^\circ = 0{,}0048$
» » » » » $10^\circ = 0{,}0079$
» » » » » $15^\circ = 0{,}0063$
» » » » » $20^\circ = 0{,}0063$
» » » » » $30^\circ = 0{,}0094$.

Для другихъ приборовъ величина погрѣшности значительнѣе этой, а какъ въ нашихъ результатахъ взято вѣроятнѣйшее среднее, то на основаніи этого должно принять, что среднему результату свойственна наибольшая погрѣшность, немногимъ превышающая вышеприведенныя числа.

Что касается до средней возможной погрѣшности, то ее положительно можно принять близкою при 0°, 15° и 20° къ 0,004, а при 10° и 30° изъ 0,006. Большая противу другихъ погрѣшность при 30° ясно видна и изъ сравненія сжатій при этой температурѣ. Кривая, выражающая сжатіе, для другихъ температуръ, изгибается правильно, весьма мало отступаетъ отъ кривой невысокаго порядка, тогда какъ кривая, выражающая сжатіе при 30°, отличается неправильностями, которыя, конечно, зависятъ не отъ природы явленія, но отъ погрѣшностей наблюденій.

На основаніи приведенныхъ выше удѣльныхъ вѣсовъ, вычисляемъ сжатія по формулѣ III, замѣчая, что

		при 0°	при 10°	при 15°	при 20°	при 30°
Удѣльный вѣсъ воды	= D	99988	99975	99918	99831	99579
» » безв. спирта	= d	80625	79788	79367	78945	78096.

Сжатія на 100 об. происходящаго раствора спирта и воды, поданнымъ опыта:

Количество спирта по вѣсу.	Количество воды по вѣсу.	Сжатіе при 0°.	Сжатіе при 10°.	Сжатіе при 15°.	Сжатіе при 20°.	Сжатіе при 30°.
39,9	60,1	4,0638	3,816	3,709	3,567	3,429
40,1	59,9	4,0692	3,823	3,715	3,595	3,435
42,0	58,0	4,1138	3,862	3,753	3,648	3,467
43,8	56,2	4,1330	3,886	3,773	—	3,487
45,0	55,0	4,1459	3,897	3,784	3,681	3,498
45,7	54,3	4,1495	3,896	3,788	3,684	3,503
46,2	53,8	4,1478	3,900	3,788	3,683	3,516
47,9	52,1	4,1349	3,875	3,782	3,679	3,506
49,5	50,5	4,1189	3,874	3,772	3,673	3,469
50,3	49,7	4,1092	3,854	3,763	3,664	3,472
51,8	48,2	4,0814	3,834	3,744	3,647	3,471
53,9	46,1	4,0285	3,792	3,704	3,610	3,445.

Разсматривая результаты наблюденій, видимъ, что наибольшее сжатіе близко соотвѣтствуетъ 46%. Чтобы опредѣлить положеніе точки наибольшаго сжатія, интерполируемъ по способу наименьшихъ квадратовъ величины сжатія относительно процентовъ спирта.

Для начала беремъ данныя при 0°, какъ заключающія наименьшую погрѣшность.

Чтобы удобнѣе было интерполировать, переношу начало координатъ кривой, выражающей сжатія, въ точку, которой координаты суть $x = 46$, $y = 4{,}15$.

Если процентъ спирта означимъ p, то абсциссы пусть будутъ $p - 46 = x$, а ординаты (чтобъ избѣжать отрицательныхъ знаковъ и дробныхъ чиселъ) пусть будутъ $10000\,(4{,}15 - C) = u$. На основаніи этого допущенія, данныя интерполированія для 0° суть:

$x_1 = -6{,}1 \qquad u_1 = 862$
$x_2 = -5{,}9 \qquad u_2 = 808$
$x_3 = -4{,}0 \qquad u_3 = 362$
$x_4 = -2{,}2 \qquad u_4 = 170$
$x_5 = -1{,}0 \qquad u_5 = 41$
$x_6 = -0{,}3 \qquad u_6 = 5$
$x_7 = +0{,}2 \qquad u_7 = 22$
$x_8 = +1{,}9 \qquad u_8 = 151$
$x_9 = +3{,}5 \qquad u_9 = 311$
$x_{10} = +4{,}3 \qquad u_{10} = 408$
$x_{11} = +5{,}8 \qquad u_{11} = 686$
$x_{12} = +7{,}9 \qquad u_{12} = 1215$
$x = p - 46 \qquad u = 10000\,(4{,}15 - C)$.

Наибольшая погрѣшность въ u_i равна 48.

Строка, выражающая зависимость между перемѣнными, при интерполированіи пріемами Чебышева, есть:

$$u = K_0\,\Psi_0(x) + K_1\,\Psi_1(x) + K_2\,\Psi_2(x) + K_3\,\Psi^3(x) + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad \text{XIX.}$$

Для отъисканія перваго члена $K_0\,\Psi_0(x)$ этой строки, опредѣляемъ: [1])

$$(0{,}0) = \Sigma x_{i0} = n = 12$$
$$\Sigma u_i = 5041{,}0.$$
$$K_0 = \frac{\Sigma u_i}{(0{,}0)} = 420{,}083$$
$$\Psi_0(x) = 1;$$

а потому первый членъ строки будетъ:

$$K_0\,\Psi_0(x) = 420{,}08.$$

Чтобы опредѣлить сумму квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ употребленіемъ этого члена, находимъ сперва:

$$\Sigma u_i^2 = 3790849,$$

а для суммы квадратовъ погрѣшностей находимъ значеніе (Σd_i^2 означаетъ сумму квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ введеніемъ въ выраженіе XIX членовъ до i-го включительно):

$$\Sigma d_0^2 = \Sigma u_i^2 - (0{,}0)\,K_0^2 = 1673202.$$

Изъ этой суммы квадратовъ погрѣшностей опредѣляемъ среднюю погрѣшность, сопряженную съ употребленіемъ перваго члена. Она равна

$$E_0 = \sqrt{\frac{1}{n}\,\Sigma d_0^2} = 373.$$

Такъ какъ эта погрѣшность весьма велика, сравнительно съ погрѣшностію наблюденія (которая, по предъидущему, равна 48), то идемъ дальше, то есть вычисляемъ данныя для слѣдующаго члена

$$K_1\,\Psi_1(x),$$

[1]) Знакъ Σ означаетъ сумму всѣхъ значеній перемѣнной въ томъ видѣ, въ какомъ она стоитъ подъ знакомъ Σ. Такъ $\Sigma\, x_i^2$, есть сумма квадратовъ всѣхъ x — овъ. Знаки (0,0) (1,1) и т. д. составляютъ условное обозначеніе.

а именно:

$$(0,1)=\Sigma x_i=4,1;\ \ (0,2)=\Sigma x_i^2=224,39.$$

$$b_1=\frac{(0,1)}{(0,0)}=0,341667$$

$$(1,1)=(0,2)-b_1(0,1)=222,99$$

$$\Sigma x_i u_i=4821,6.$$

$$K_1=\frac{\Sigma x_i u_i-(0,1)K_0}{(1,1)}=13,899,$$

$$\Psi_1(x)=x-b_1=x-0,341667.$$

Отсюда членъ

$$K_1\Psi_1(x)=-4,74+13,898\,x.$$

Сумма квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ употребленіемъ этого члена, опредѣляется такъ:

$$\Sigma d_1^2=\Sigma d_0^2-(1,1)K_1^2=1629126.$$

Нечего и вычислять средней погрѣшности: она уменьшилась очень мало, что̀ видно изъ малаго уменьшенія суммы квадратовъ погрѣшностей. Идемъ дальше, опредѣлимъ членъ

$$K_2\Psi_2(x).$$

Для этого вычисляемъ:

$$(0,3)=\Sigma x_i^3=309,37;\ \ (0,4)=\Sigma x_i^4=8408,3.$$

$$(1,2)=(0,3)-b_1(0,2)=232,70;\ \ (1,3)=(0,4)-b_1(0,3)=8302,60.$$

$$a_2=\frac{(1,1)}{(0,0)}=18,5825;\ \ b_2=\frac{(1,2)}{(1,1)}-b_1=0,70189.$$

$$(2,2)=(1,3)-b_2(1,2)-a_2(0,2)=3969,54.$$

$$\Sigma u_i x_i^2=177663$$

$$K_2=\frac{\Sigma x_i^2u_i-(0,2)K_0-(1,2)K_1}{(2,2)}=20,195.$$

$$\Psi_2(x)=(x-b_2)\Psi_1(x)-a_2\Psi_0(x)=x^2-1,0436\,x-18,822.$$

$$K_2\Psi_2(x)=-380,12-21,075\,x+20,1952\,x^2.$$

$$\Sigma d_2^2=\Sigma d_1^2-(2,2)K_2^2=10099.$$

Откуда находимъ среднюю погрѣшность, сопряженную съ вычисленіемъ значеній u_i по 3-мъ первымъ членамъ:

$$E_2=\sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_2^2}=29.$$

Хотя эта средняя погрѣшность вычисленія и близка къ наибольшей погрѣшности опыта, но такъ-какъ въ опытныхъ данныхъ, по всей вѣроятности, заключается меньшая погрѣшность, то должно вести интерполированіе дальше, чтобъ было большее согласіе между вычисляемыми и наблюденными числами. Вслѣдствіе этого вычисляемъ членъ

$$K_3\Psi_3(x),$$

а потому послѣдовательно отъискиваемъ:

$$(0,5)=\Sigma x_i^5=22683;\ \ (0,6)=\Sigma x_i^6=387274.$$

$$(1,4)=(0,5)-b_1(0,4)=19810;\ \ (1,5)=(0,6)-b_1(0,5)=379524.$$

$$(2,3)=(1,4)-b_2(1,3)-a_2(0,3)=8234,4;\ \ (2,4)=(1,5)-b_2(1,4)-a_2(0,4)=209371,7.$$

$$a_3=\frac{(2,2)}{(1,1)}=17,802;\ \ b_3=\frac{(2,3)}{(2,2)}-b_1-b_2=1,03083.$$

$$(3,3)=(2,4)-b_3(2,3)-a_3(1,3)=53084,9.$$

$$\Sigma u_i x_i^3=393075.$$

$$K_3=\frac{\Sigma x_i^3u_i-(0,3)K_0-(1,3)K_1-(2,3)K_2}{(3,3)}=-0,34993.$$

$$\Psi_3(x)=(x-b_3)\Psi_2(x)-a^3\Psi_1(x)=x_3-2,0738\,x^2-35,0695\,x+25,1$$

$$K_3\Psi_3(x)=-8,72+12,272\,x+0,7259\,x^2-0,34993\,x^3.$$

$$\Sigma d_3^2=\Sigma d_2^2-(3,3)K_3^2=3599.$$

Отсюда опредѣляемъ погрѣшность вычисленія съ четырьмя членами:

$$E_3=\sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_3^2}=17.$$

Эта средняя погрѣшность вычисленія столь мала сравнительно съ наибольшею погрѣшностію опыта, что съ большею вѣроятностію можно признать достаточность вычисленія, основаннаго на употребленіи 4-хъ членовъ выраженія XIX. Дальше идти въ интерполированіи не для чего. Потому суммируя всѣ члены, найдемъ, что [1])

$$u=K_0\Psi_0(x)+K_1\Psi_1(x)+K_2\Psi_2(x)+K_3\Psi_3(x)=26,5+5,09\,x+20,921\,x^2-0,3499\,x^3\ \ldots\ldots \text{XX.}$$

Это уравненіе выражаетъ, въ предѣлѣ наибольшей погрѣшности наблюденій, съ точностію фактъ сжатія отъ 40 до 54% вѣса, то есть отъ $x=-6$ до $x=8$.

Подставляя въ выраженіе XX вмѣсто u и x ихъ значенія, получимъ выраженіе зависимости сжатія (C) отъ процентнаго содержанія спирта (p) при 0°, справедливое для содержанія спирта отъ 40 до 54% по вѣсу:

$$C=4,1473-0,00051(p-46)-0,002092(p-46)^2+0,000035(p-46)^3\ \ldots\ldots \text{XXI.}$$

---

[1]) Я нарочно привелъ здѣсь детали вычисленія по способу Чебышева, не только для того, чтобы хотя въ одномъ мѣстѣ привести примѣръ того вычисленія, которое на слѣдующихъ страницахъ столь часто употребляется, но также и потому, что этотъ мало еще извѣстный способъ интерполированія представляетъ огромныя выгоды, допуская легкую возможность остановиться на томъ или другомъ порядкѣ, основываясь на знаніи погрѣшностей наблюденія и вычисленія. Полагаю, что для всѣхъ точныхъ наблюденій весьма важно прилагать этотъ способъ. Желая содѣйствовать распространенію этого изящнаго метода вычисленія, привожу детали этого способа. Чтобы дополнить данныя, относящіяся къ этому способу, приводимъ элементы, нужные для вычисленія m-того члена (общаго), то есть для опредѣленія $K_m\Psi_m(x)$.

$$(0,2m-1)=\Sigma x_i^{2m-1};\ \ (0,2m)=\Sigma x_i^{2m}.$$

$$(1,1m-2)=(0,2m-1)-b_1(0,2m-2);\ (1,2m-1)=(0,2m)-b_1(0,2m-1).$$

$$(2,2m-3)=(1,2m-2)-b_2(1,2m-3)-a_2(0,2m-3);\ \ (2,2m-2)=(1,2m-1)-b_2(1,2m-2)-a_2(0,2m-2).$$

$$(3,2m-4)=(2,2m-3)-b_3(2,2m-4)-a_3(1,2m-4);\ \ (3,2m-3)=(2,2m-2)-b_3(2,3m-3)-a_3(1,2m-3).$$

. . . .

$$a_m=\frac{(m-1,m-1)}{(m-2,m-2)};\ \ b_m=\frac{(m-1,m)}{(m-1,m-1)}-b_{m-1}-b_{m-2}-\ldots\ldots-b_2-b_1.$$

$$(m,m)=(m-1,m-1)-b_m(m-1,m)-a_m(m-2,m).$$

$$K_m=\frac{\Sigma x_i^m u_i-(0,m)K_0-(1,m)K_1-\ldots\ldots-(m-1,m)K_{m-1}}{(m,m)}.$$

$$\Psi(x)=(x-b_m)\Psi_{m-1}(x)-a_m\Psi_{m-2}(x).$$

$$\Sigma d_m^2=\Sigma d_{m-1}^2-(m,m)K_m^2.$$

$$E_m=\sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_m^2}.$$

Это выраженіе даетъ сжатіе съ наибольшею погрѣшностію, равною 0,005.

Чтобы найдти значеніе p_m, при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, беремъ производную и полагаемъ ровною нулю.

$$0 = -0{,}00051 - 2 \,.\, 0{,}002092\,(p_m - 46) + 3 \,.\, 0{,}000035 \,.\, (p_m - 46)^2.$$
$$0 = -51 - 418{,}4\,(p_m - 46) + 10{,}5\,(p_m - 46)^2.$$

Рѣшая это уравненіе относительно $(p_m - 46)$, найдемъ, что

$$(p_m - 46) = 19{,}92 \pm \frac{1}{2}\sqrt{397{,}0 + 4{,}9.}$$

Такъ какъ при + получается значеніе внѣ предѣла нашего изслѣдованія, то отъискиваемое значеніе соотвѣтствуетъ минусу, а потому

$$(p_m - 46) = 19{,}92 - 20{,}04 = -0{,}12;$$

слѣдовательно

$$p_m = 45{,}88.$$

Какъ велика погрѣшность этого опредѣленія? Дѣлая погрѣшность въ сжатіи $\Delta(C)$, мы, конечно, дѣлаемъ погрѣшность и въ опредѣленіи p_m. Опредѣлимъ ея значеніе въ данномъ намъ случаѣ.

Мы нашли, что сжатіе въ предѣлѣ отъ 40 до 54% выражается параболическимъ выраженіемъ третьяго порядка отъ $(p - 46)$

$$C = a + b\,(p - 46) + c\,(p - 46)^2 + d\,(p - 46)^3 \quad \ldots\ldots \quad \text{XXII.}$$

Далѣе мы нашли, что процентъ, соотвѣтствующій maximum, т. е. p_m, близокъ къ 46. Это возможно тогда только, когда коэффиціентъ b малъ и когда при наибольшемъ коэффиціентѣ c, стоитъ знакъ отрицательный. Пользуясь этимъ, легко опредѣлить по погрѣшности сжатія $\Delta(C)$, погрѣшность въ опредѣленіи процента p_m. Этотъ процентъ найдемъ по уравненію:

$$0 = b + 2c\,(p_m - 46) + 3d\,(p_m - 46)^2, \quad \ldots\ldots \quad \text{XXIII.}$$

откуда

$$(p_m - 46)^2 + \frac{2c}{3d}(p_m - 46) + \frac{b}{3d} = 0,$$

а слѣдовательно:

$$p_m - 46 = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}} \quad \ldots\ldots \quad \text{XXIV.}$$

Если въ сжатіи есть погрѣшность $\Delta(C)$, то она будетъ заключаться въ первой части уравненія XXIII слѣдовательно истинный процентъ, которому соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе p_m^1, найдется, по уравненію:

$$\Delta(C) = b + 2c\,(p_m^1 - 46) + 3d\,(p_m^1 - 46)^2$$

откуда,

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\left(\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}\right) + \frac{\Delta(C)}{3d}}.$$

Развертывая корень въ строку и пренебрегая членами, въ которыхъ $\Delta(C)$ входитъ въ квадратъ, кубъ и т. д., получимъ:

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{3d^2} + \frac{6}{3d}} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\Delta(C)}{3d}}{\sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}}} \quad \ldots\ldots \quad \text{XXV.}$$

Вычитая XXIV изъ XXV, получаемъ значеніе погрѣшности въ опредѣленіи p_m

$$\Delta(p_m) = p_m^1 - p_m = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta(C)}{\sqrt{c^2 - 3db}} \quad \ldots\ldots \quad \text{XXVI.}$$

Такъ-какъ коэффиціенты b и d, сравнительно съ c, малы, то можно принять

$$\Delta(p_m) = \frac{\Delta(C)}{2c}$$

Такъ если наибольшая погрѣшность въ сжатіи $= 0{,}0048$ и такъ-какъ $c = 0{,}0021$, то наибольшая погрѣшность въ $p_m = 1{,}14$. Принимая даже, что средняя погрѣшность въ сжатіи не болѣе 0,001 и тогда погрѣшность въ опредѣленіи p_m не менѣе 0,24 процента, а потому имѣемъ полное право, принявъ даже малую погрѣшность сжатія, допустить, что p_m лежитъ въ предѣлахъ [1]):

отъ 46,12 до 45,64 процентовъ безводнаго спирта.

Наибольшее сжатіе навѣрное лежитъ въ предѣлѣ

отъ 47,02 до 44,74% безводнаго спирта.

Итакъ, вѣроятнѣйшій составъ того спирта, при образованіи котораго происходитъ наибольшее сжатіе при 0°, есть слѣдующій:

45,88 безводнаго спирта и }
54,12 воды. } по вѣсу.

Этотъ составъ отступаетъ отъ состава выраженнаго формулою:

$$C^2H^6O + 3\,H^2O,$$

на 0,12 процента спирта. По формулѣ XXI спирту содержащему:

45,88% спирта соотвѣтствуетъ сжатіе 4,14733.
46,00% » » » 4,14730.

Слѣдовательно, различіе въ сжатіяхъ обоихъ спиртовъ, а именно 0,00003, лежитъ глубоко въ предѣлѣ не только погрѣшностей нашихъ опытовъ, но даже погрѣшностей свойственныхъ вычисленію. Чтобы возможно было опредѣлить съ точностію это различіе въ сжатіи, необходимо опредѣлить удѣльные вѣса съ точностію до 0,0000003, что невозможно при современномъ состояніи приборовъ и методовъ опредѣленія удѣльнаго вѣса. По этой причинѣ, не уклоняясь отъ прямыхъ данныхъ опыта, мы можемъ принять, что сжатіе соотвѣтствуетъ при 0° найному отношенію, т. е. 46% вѣса спирта.

Поступая для другихъ температуръ точно также, какъ для температуры 0°, найдемъ подобные же результаты. Такъ-какъ при разнообразныхъ температурахъ наибольшее сжатіе въ предѣлѣ погрѣшностей опыта совпадаетъ съ постоянною величиною 46%, то можно съ большею вѣроятностію принять этотъ послѣдній составъ за составъ того спирта, при образованіи котораго при всѣхъ температурахъ происходитъ наибольшее сжатіе.

Чтобы испытать справедливость этого допущенія, выразимъ измѣненія сжатія съ допущеніемъ того, что наибольшая величина соотвѣтствуетъ 46% вѣса спирта. Зависимость сжатія отъ процентнаго содержанія спирта выразимъ параболическимъ уравненіемъ:

$$C = a + b\,(p - 46) + c\,(p - 46)^2 + d\,(p - 46)^3.$$

Предварительное испытаніе показало, что больше членовъ не требуется для выраженія сжатія съ точностію въ предѣлѣ погрѣшностей наблюденія. Введемъ въ это уравненіе условіе, что наибольшее

---

[1]) Справедливость сдѣланнаго нами вывода для опредѣленія погрѣшности въ опредѣленіи p_m видна изъ чиселъ, приведенныхъ на стр. 88, напримѣръ для 0°. Видно, что maximum около 46% = (около) 4,15. Если допустимъ погрѣшность въ сжатіи = 0,01, то это число можетъ быть = 4,14. При 43,6 и 48,4 процентахъ, сжатіе приблизительно равно 4,13, слѣдовательно при этихъ процентахъ сжатіе можетъ быть (съ наибольшею погрѣшностію) = 4,14. Слѣдовательно, предѣлы для процента, которому соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе 4,14, суть 43,6 и 48,4 процента, то есть 46 ± 2,4, а такіе предѣлы равны вычисленнымъ, если принять Δ (C) = 0,01.

сжатіе происходитъ при $p_m = 46$, т. е. тогда, когда $p_m - 46 = 0$. Значеніе p_m, для котораго происходитъ наибольшее сжатіе опредѣлится изъ уравненія:

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2.$$

Мы допускаемъ, что $p - 46 = 0$, слѣдовательно при этомъ допущеніи

$$0 = b,$$

т. е. коэффиціентъ при перемѣнной $(p_m - 46)$ въ первой степени равенъ нулю, если наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ 46%, а потому сжатіе должно выражаться вполнѣ уравненіемъ:

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

По даннымъ приведеннымъ на страницѣ 88, испытаемъ эту формулу для 0°. Для нахожденія коэффиціентовъ a, c и d по способу наименьшихъ квадратовъ, составляемъ уравненія:

$$a\,n \quad + c\,\Sigma x_i^2 + d\,\Sigma x_i^3 = \Sigma u_i$$
$$a\,\Sigma x_i^2 + c\,\Sigma x_i^4 + d\,\Sigma x_i^5 = \Sigma u_i x_i^2$$
$$a\,\Sigma x_i^3 + c\,\Sigma x_i^5 + d\,\Sigma x_i^6 = \Sigma u_i x_i^3.$$

Для простоты вычисленія принимаетъ значенія x_i и u_i тѣ же, что и на стр. 89. Подставляя уже извѣстныя намъ суммы и рѣшая уравненія, находимъ, что

$$a = \quad 38{,}57,$$
$$c = \quad 20{,}7189,$$
$$d = -\ 0{,}22933.$$

Слѣдовательно

$$u = 38{,}57 + 20{,}7189\,x^2 - 0{,}22933\,x^3,$$

откуда замѣняя u и x ихъ значеніями, получимъ:

$$C = 4{,}146143 - 0{,}0020718(p - 46)^2 + 0{,}000022933(p - 46)^3 \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXVII}.$$

Вычисляемъ по этой формулѣ значенія C для данныхъ на стр. 88 значеній p:

Процентное содержаніе спирта.	Сжатіе при 0° по даннымъ опыта.	Сжатіе при 0° по формулѣ XXVII въ предположеніи, что наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ 46%.	Разность.
39,9	4,064	4,064	+ 0,000
40,1	4,069	4,069	+ 0,000
42,0	4,114	4,111	+ 0,003
43,8	4,133	4,136	— 0,003
45,0	4,146	4,144	+ 0,002
45,7	4,149	4,146	+ 0,003
46,2	4,148	4,146	+ 0,002
47,9	4,135	4,139	— 0,004
49,5	4,119	4,122	— 0,002
50,3	4,109	4,110	+ 0,001
51,8	4,081	4,081	+ 0,000
53,9	4,028	4,028.	+ 0,000.

Средняя разность (не принимая во вниманіе знака) равна 0,0016, что менѣе не только наибольшей погрѣшности въ опредѣленіи сжатія, но менѣе и средней ожидаемой погрѣшности, а потому предположеніе о со-

отвѣтствіи точки наибольшаго сжатія съ содержаніемъ 46% безводнаго спирта, вполнѣ удовлетворяетъ факту при 0°. То же относится и до другихъ температуръ. Чтобы интерполировать всѣ наблюденныя значенія величинъ сжатія, я употребилъ послѣ нѣсколькихъ пробъ, слѣдующій способъ. Нужно было выразить зависимость сжатія отъ процента и отъ температуры, допуская, что *maximum* при всѣхъ температурахъ совпадаетъ съ 46%. Назовемъ сжатіе при перемѣнной температурѣ t чрезъ C_t. Очевидно, что можно положить

$$C_t = F_0(p) - t\,F_1(p\,t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXVIII}.$$

Значеніе $F_0(p)$ уже опредѣлено. Это есть выраженіе сжатія при 0°; слѣдовательно, нужно найдти $F_1(p\,t)$. Разнообразныя пробы показали мнѣ, что эту функцію можно разложить на двѣ, а именно, можно принять

$$F_1(p,t) = F_2(p) + F_3(t),$$

а потому для отъисканія $F_3(t)$ найдено было для каждаго процента и каждой температуры значенія $F_1(p,t)$.

Для $F_3(p)$ оказалось достаточно перваго порядка t, что можно было и предвидѣть изъ того, что для каждаго значенія p, удѣльные вѣса вполнѣ достаточно выражаются 2-мъ порядкомъ отъ t, а потому

$$F_3(t) = a_3 + b_3 t.$$

Для опредѣленія значеній a_3 и b_3 взято было для каждой температуры среднее значеніе $F_1(p,t)$ и эти значенія были интерполированы по способу наименьшихъ квадратовъ. Это показало, что

$$a_3 = \quad 0{,}02652,$$
$$b_3 = -\ 0{,}0001826.$$

Найденныя значенія $F_3(t)$ были вычтены изъ значеній $F_1(p,t)$, что и дало значенія $F_2(p)$. Для каждаго процента было взято среднее значеніе и составленный такимъ образомъ рядъ былъ интерполированъ относительно $(p - 46)$, совершенно такимъ же образомъ какъ въ предшествующемъ интерполированіи.

Для того чтобы при всѣхъ значеніяхъ t, maximum сжатія соотвѣтствовалъ 46°, нужно, чтобы условіе справедливое для $F_0(p)$ повторялось и для $F_2(p)$; то есть, чтобы здѣсь не было члена съ $(p - 46)$ въ первой степени, а потому интерполированіе было ведено по формулѣ:

$$F_2(p) = a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3.$$

Отсюда все выраженіе для сжатія

$$C_t = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 - t\left[a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3 + a_3 + b_3 t\right] \ldots \text{XXIX}.$$

Не привожу деталей всего этого вычисленія, потому что они потребовали бы много мѣста, а прямо привожу результатъ достигнутый ими, а именно—значенія коэффиціентовъ:

$$a = 4{,}14614;\quad c = -\ 0{,}002072;\quad d = \quad 0{,}0000229$$
$$a_2 = 0{,}000357;\ c_2 = -\ 0{,}00001664;\ d_2 = -\ 0{,}000001848.$$
$$a_3 = 0{,}026520;\ b_3 = -\ 0{,}0001826.$$

Подставляя въ формулу XXIX значенія p и t, данныя на страницѣ 88, замѣчаемъ, что различія вычисляемыхъ и наблюденныхъ сжатій не выходятъ изъ предѣла погрѣшностей, свойственныхъ опытамъ. Наибольшая разность свойственна, какъ и должно было предвидѣть, опредѣленіямъ сдѣланнымъ при 30, наименьшая опредѣленіямъ при 0 и 15°.

И такъ предположеніе о совпаденіи наибольшаго сжатія съ 46% при всѣхъ температурахъ, не ведетъ къ разнорѣчію между фактами и вычисленіемъ, основаннымъ на этомъ допущеніи, а потому можетъ быть допущено.

Принять же это совпаденіе должно потому, что величина сжатія значительно измѣняется съ температурою и, не смотря на это измѣненіе, точка наибольшаго сжатія неизмѣняетъ своего мѣста. Невозможно приписать такое явленіе какой либо другой причинѣ, кромѣ образованія болѣе прочнаго соединенія, чѣмъ

всѣ прочія. Эта прочность легко объясняется изъ аналогіи между составомъ того раствора, которому свойственно наибольшее сжатіе, и составомъ такъ называемыхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Какъ раствору съ наибольшимъ сжатіемъ, такъ и опредѣленнымъ химическимъ соединеніемъ, соотвѣтствуетъ простое пайное отношеніе. Совпаденіе съ простымъ пайнымъ отношеніемъ состава того спирта, при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, доказывается синтезомъ не менѣе строгимъ, чѣмъ обыкновенный химическій синтезъ и анализъ.

Въ заключеніе привожу таблицу сжатій, происходящихъ при смѣшеніи спирта и воды около точки наибольшаго сжатія для разныхъ температуръ. Эти сжатія вычислены на основаніи формулы XXIX.

Величина сжатія (на 100 об. происх. смѣси) при соединеніи спирта съ водою:

Вѣсовое количество безводнаго спирта.	Вѣсовое количество воды.	Сжатіе при 0° Ц.	Сжатіе при 10° Ц.	Сжатіе при 15° Ц.	Сжатіе при 20° Ц.	Сжатіе при 30° Ц.
40	60	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	55	4,1440	3,8936	3,7821	3,6796	3,5023
46	54	4,1461	3,8956	3,7840	3,6815	3,5041
47	53	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50.	50.	4,1145.	3,8678.	3,7581.	3,6575.	3,4839.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

О ИЗМѢНЕНІИ УДѢЛЬНАГО ВѢСА ПРИ СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ.

Чтобы дополнить свѣдѣнія объ этомъ предметѣ, имѣющемъ и теоретическое и практическое значеніе, я произвелъ изслѣдованіе надъ удѣльнымъ вѣсомъ смѣсей безводнаго спирта съ водою, начиная отъ 100 до 55% вѣса. Эти опредѣленія были необходимы, для того чтобъ устранить разнорѣчія, встрѣчающіеся у разныхъ изслѣдователей и чтобы дать фактическую опору теоретическимъ изслѣдованіямъ надъ вопросомъ о сжатіи. Одна изъ моихъ цѣлей при этомъ изслѣдованіи состояла также въ опредѣленіи процентнаго состава нормальнаго спирта Гильпина, работы котораго для практики сохраняютъ и до сихъ поръ свое первенствующее значеніе между всѣми послѣ него произведенными изслѣдованіями.

Для выполненія назначенной цѣли, были произведены изслѣдованія первоначально въ предѣлѣ отъ 85 до 100% безводнаго спирта. Способъ изслѣдованія здѣсь былъ употребленъ совершенно тотъ же самый, какъ и при изслѣдованіяхъ описанныхъ въ предшествующей главѣ, а потому прямо привожу добытые результаты, замѣчая предварительно, что я стремился получать смѣси около 99, 97, 95, 91, 90, 87 и 85%. При исчисленіи результатовъ продолжаю нумерацію прежнихъ опредѣленій.

XIII. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта 99,038. Приборъ D.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,809232	n° 184
» 10,31	»	0,800591	185
» 14,93	»	0,896709	186
» 20,07	»	0,792370	187
» 29,38	»	0,784467	188.

XIV. Вѣсовой процентъ спирта 97,550. Приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,813788	n° 189
» 14,39	»	0,801756	190.

Приборъ D.

При 15,62	удѣльный вѣсъ	0,80070,0	n° 191
» 28,97	»	0,789362	192.

XV. Безводнаго спирта по вѣсу 95,013 процентовъ. Приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821147	n° 193
» 10,37	»	0,812583	194
» 14,92	»	0,808650	195
» 20,83	»	0,803575	196
» 30,13	»	0,795366	198.

Приборъ G.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821139	n° 198
» 15,37	»	0,808271	199.

XVI. Безводнаго спирта 94,952 вѣсовыхъ процента. Приборъ E.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,821323	n° 200
» 15,07	»	0,808705	201.

Въ томъ же приборѣ второе опредѣленіе.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821336	n° 202
» 10,81	»	0,812351	203
» 29,18	»	0,796403	204.

XVII. Безводнаго спирта по вѣсу 91,023 процента.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,832218	n° 205
» 10,39	»	0,823611	206
» 15,28	»	0,819463	207
» 20,10	»	0,815291	208
» 29,87	»	0,806660	209.

XVIII. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта 90,075; приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,834760	n° 210
» 10,47	»	0,826191	211
» 14,99	»	0,822259	212
» 30,13	»	0,809001	213.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,834748	n° 214
» 15,39	»	0,821924	215
» 20,00	»	0,817943	216.

XIX. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта = 89,653; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,835891	n° 217
» 10,10	»	0,827543	218
» 14,82	»	0,823530	219
» 20,11	»	0,818973	220
» 30,50	»	0,809795	221.

Приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,835879	n° 222
» 14,83	»	0,823541	223.

XX. Количество безводнаго спирта равно 87,630 процентамъ по вѣсу.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,841183	n° 224
» 15,08	»	0,828571	225.

XXI. Безводнаго спирта по вѣсу 85,003 процента; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,847883	n° 226
» 10,13	»	0,839558	227
» 14,83	»	0,835577	228
» 19,35	»	0,831705	229
» 30,25	»	0,822086	230.

Чтобы интерполировать эти данныя относительно процентовъ, сперва былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ

для каждой смѣси при 0°, 10°, 15°, 20° и 30°, подобно тому какъ на стр. 86, здѣсь впрочемъ конечныя разности измѣнялись еще менѣе, чѣмъ для спиртовъ, которымъ соотвѣтствуетъ большое сжатіе.

Такъ-какъ для опредѣленія состава нормальнаго спирта Гильпина и спиртовъ, называемыхъ разными наблюдателями безводными, нужно было знать удѣльные вѣса около 15°, то для этой температуры и было сдѣлано интерполированіе. Данныя для этого суть:

Вѣсовой процентъ безводнаго спирта p.	Вѣсовой процентъ воды q.	Удѣльный вѣсъ S при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Значенія величинъ: $\dfrac{\frac{S-99918}{100-q}+205{,}51}{q}$
99,038	0,962	79665,0	1,0528
97,530	2,470	80122,8	1,0311
95,013	4,987	80858,9	0,9858
94,952	5,048	80876,5	0,9839
91,023	8,977	81970,3	0,9278
90,075	9,925	82225,3	0,9153
89,653	10,347	82338,2	0,9105
87,630	12,370	82863,9	0,8809
85,003.	14,997.	83543,2.	0,8581.

Въ послѣднемъ столбцѣ приведены величины, которыя подвергнуты интерполированію въ зависимости отъ величинъ 2-го столбца (q). Прямо интерполировать удѣльные вѣса въ зависимости отъ процента спирта не должно, потому что тогда для безводнаго спирта получится значеніе удѣльнаго вѣса въ зависимости отъ погрѣшностей, свойственныхъ опредѣленіямъ смѣсей спирта съ водою. Будучи увѣренъ, что въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта заключается весьма малая погрѣшность, я не рѣшился подвергать его значеніе какому либо измѣненію, основанному на опредѣленіяхъ, которымъ свойственна бо́льшая погрѣшность не только потому, что они повторены меньшее число разъ, но и потому, что для нахожденія этихъ величинъ необходимо было употреблять тотъ же самый безводный спиртъ. Потому удѣльный вѣсъ безводнаго спирта я принялъ за величину несомнѣнную. Для 15° удѣльный вѣсъ безводнаго спирта = 79367. Точно также несомнѣнно значеніе удѣльнаго вѣса воды при 15°, оно равно 99918. Чтобы устранить отъ интерполированія значенія S (удѣльнаго вѣса) при $q=0$ (безводный спиртъ, $p=100$) и при $q=100$ (вода, $p=0$), должно было поступить слѣдующимъ образомъ. Общій видъ параболическаго уравненія, выражающаго зависимость удѣльнаго вѣса отъ содержанія спирта (p) или воды (q) есть:

$$S = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots ;$$

гдѣ, A должно быть равно удѣльному вѣсу воды, т. е. 99918, потому что при $p=0$, $S=A$. Такъ-какъ при $p=100$, S должно быть равно 79367, то вся форма уравненія должна принять такой видъ:

$$S = 99918 + p\left[\frac{79367-99918}{100} + (100-p)(a+bp+cp^2+dp^3+\dots)\right]$$

Тогда при $p=0$, $S=99918$, а при $p=100$, $S=79367$, что и необходимо по условію. Чтобы найдти коэффиціенты a, b, c. . . должно знать при перемѣнномъ p значенія величинъ

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+205{,}51}{100-p} \text{ или } \frac{\frac{S-99918}{100-q}+205{,}51}{q};$$

потому что $p = 100 - q$. Значенія этихъ-то величинъ и приведены въ послѣднемъ столбцѣ предъидущей таблицы. Подобнымъ образомъ составленныя числа служили мнѣ u_i (или y_i) въ большей части тѣхъ случа-

евъ, когда нужно было дѣлать интерполированіе удѣльныхъ вѣсовъ. Если находились значенія для коэффиціентовъ a, b c, и т. д., то легко находились коэффиціенты A, B, C, и т. д.; потому что

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+205{,}51}{100-p}=a+bp+cp^2+\cdots;$$

откуда:

$$S=99918+(100a-205{,}51\,p)\,p+(100b-a)\,p^2+(100c-b)\,p^3+\ldots.$$

Слѣдовательно, въ выраженіи

$$S=A+Bp+Cp^2+\ldots.$$

$$A=99918;\ B=100a-205{,}51;\ C=100b-a;\ D=100c-b,\ \text{и т. д.}$$

Если при интерполированіи перемѣнною было q, а не p, т. е. если получали:

$$\frac{\frac{S-99918}{100-q}+205{,}51}{q}=a_1+b_1q+c_1q^2+\ldots;$$

то въ выраженіи:

$$S=A_1+B_1q+C_1q^2+D_1q^3+\ldots.$$

$$A_1=79367;\ B_1=100a_1+205{,}51;\ C_1=100b_1-a_1;\ C_1=100c_1-b_1\ \text{и т. д.}$$

Интерполированіе данныхъ для спиртовъ, содержащихъ отъ 100 до 85% безводнаго спирта, было сдѣлано послѣднимъ способомъ. Оно было ведено по методѣ Чебышева и дало слѣдующіе результаты:

$(0,0)=9,$	$a_2=19{,}524$	$K_0=0{,}94959$
$(0,1)=70{,}083$	$b_1=7{,}787$	$K_1=-0{,}0142682$
$(0,2)=721{,}46$	$b_2=7{,}722.$	$K_2=+0{,}0002969.$
$(0,3)=8343{,}31$	$\Sigma u_i=8{,}5463$	
$(0,4)=102976{,}5$	$\Sigma u_i x_i=64{,}04298$	
$(1,1)=175{,}72$	$\Sigma u_i x_i^2=647{,}0586.$	
$(1,2)=2725{,}3$		
$(1,3)=38007{,}0$		
$(2,2)=2876{,}4.$		

Оттуда выводится, что

$$u=\frac{\frac{S-99918}{100-q}+205{,}15}{q}=1{,}07275-0{,}0188729\,x+0{,}0002969\,x^2.\quad\ldots\quad \text{XXX.}$$

Это выраженіе удовлетворительно въ предѣлѣ точности наблюденія. Изъ него находимъ, что,

$$S=79367+312{,}785\,q-2{,}9600\,q^2+0{,}04856\,q^3-0{,}0002969\,q^4\quad\ldots\quad \text{XXXI.}$$

Отсюда находимъ, что —

при $q=10$, или $p=90$ удѣльный вѣсъ, при 15°, $S=82244{,}4$

$q=11$ или $p=89$ » » » $S=82509{,}7.$

Измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1% при 90 и 89 процентахъ спирта найдется, если возьмемъ производную и подставимъ въ ней вмѣсто q, величины 10 и 11.

$$S'=312{,}785-5{,}9200\,q+0{,}14568\,q^2-0{,}0010967\,q^3,\quad\ldots\quad \text{XXXII.}$$

Откуда находимъ:

при $q=10$ или $p=90$ измѣн. удѣльнаго вѣса на 1%, при 15°, $S'=267{,}06$

» $q=11$ » $p=89$ » » » » » » $S'=263{,}83.$

Удѣльный вѣсъ нормальнаго спирта Гильпина (стр. 17)

при $\frac{15^\circ}{4^\circ}=0{,}82494.$

Слѣдовательно онъ содержитъ процентовъ безводнаго спирта:

$$89+\frac{82509{,}7-82494}{264}=89{,}0595.$$

Точность этого опредѣленія достигаетъ до 0,01%, потому что разность на 0,01 процента, соотвѣтствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности на 2,6, что и составляетъ почти наибольшую погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ. Поэтому составъ спирта Гильпина должно принять, по моимъ изслѣдованіямъ:

$p=89{,}06$ безводнаго спирта, $q=10{,}94$ воды — по вѣсу.

Это опредѣленіе разнится отъ опредѣленія Траллеса (89,2% безводнаго спирта). Эту разность нельзя считать зависящею только отъ одного различія безводныхъ спиртовъ, потому что безводный спиртъ Траллеса (удѣльный вѣсъ $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. = 79437) содержитъ 99,77% безводнаго спирта, полученнаго мною; слѣдовательно, 89,2% безводнаго спирта Траллеса, соотвѣтствуютъ въ дѣйствительности 88,99% безводнаго спирта: разность отъ истиннаго содержанія безводнаго спирта 89,06 равна 0,07%, что соотвѣтствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности 18,5. Въ наблюденіяхъ Траллеса должна заключаться, судя по этому, погрѣшность *не меньшая* какъ 0,0002 въ удѣльномъ вѣсѣ, или не меньшая 0,1%, что дастъ, при погрѣшности въ безводномъ спиртѣ на 0,2% разность въ его данныхъ отъ истины, могущую доходить до 0,3%, что и согласно съ сравненіями его данныхъ съ результатами моихъ опредѣленій.

По формуламъ XXXII и XXXI находимъ, что

Удѣльный вѣсъ при 15° безводнаго спирта ($q=0$) равенъ 79367

» спирта содер. 99% безв. спирта » 79677.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1% при 100% безв. спир. » 312,8

» 99% » » » 307,0;

а потому опредѣляемъ, что при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.; удѣльный вѣсъ спирта въ 99,9% равенъ 0,79398 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц. = 0,78976

»	»	»	»	99,8	»	0,79430	»	» 0,79008
»	»	»	»	99,7	»	0,79461	»	» 0,79039
»	»	»	»	99,6	»	0,79492	»	» 0,79070
»	»	»	»	99,5	»	0,79523	»	» 0,79101
»	»	»	»	99,4	»	0,79554	»	» 0,79132
»	»	»	»	99,3	»	0,79585	»	» 0,79163
»	»	»	»	99,2	»	0,79615	»	» 0,79193
»	»	»	»	99,1	»	0,79646	»	» 0,79224
»	»	»	»	99,0	»	0,79677	»	» 0,79255.

Эта таблица даетъ возможность по удѣльному вѣсу опредѣлить содержаніе безводнаго спирта въ самыхъ крѣпкихъ спиртахъ, что и служило мнѣ облегченіемъ при производствѣ остальныхъ опредѣленій, къ указанію результатовъ которыхъ я теперь и перехожу.

XXII. Для смѣшенія взятъ безводный спиртъ; процентъ его по вѣсу = 80,123; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,860046	n°. 231
» 10,41	» »	0,851508	232
» 15,44	» »	0,847258	233
» 20,27	» »	0,843126	234
» 29,37	» »	0,835074	235.

Тотъ же спиртъ; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,860050	n° 236
» 14,95	»	» 0,847653	237
» 30,03	»	» 0,834513	238.

XXIII. Для смѣшенія взять спиртъ, котораго процентное содержаніе (по особому опредѣленію удѣльнаго вѣса) = 99,632. Въ смѣси этого спирта съ водою заключалось 74,932 процентовъ безводнаго спирта.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,872614	n° 239
» 11,00	»	» 0,863610	240
» 15,21	»	» 0,860055	241
» 20,02	»	» 0,855982	242
» 29,75	»	» 0,847573	243.

Приборъ E.

При 15°,20 » » 0,860052 . . . . . n° 244.

XXIV. Для смѣшенія взять спиртъ имѣющій:

при 15°08 удѣльный вѣсъ 0,822583 (приборъ E).
» 15,06 » » 0,822590 (приборъ D).

Этотъ спиртъ былъ приготовленъ простою отгонкою изъ спирта, весьма тщательно очищеннаго. Такой спиртъ былъ приготовленъ для того, чтобы сличить данныя для спирта, получаемаго простою отгонкою съ тѣми, которыя даетъ спиртъ безводный, добываемый чрезъ перегонку съ известью.

Судя по среднему удѣльному вѣсу

0,822586 при 15°,07

и по даннымъ для смѣшеній XVII-го XVIII, и XIX-го, выводится, что

при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. удѣльный вѣсъ этого спирта = 0,822646.

Этотъ удѣльный вѣсъ соотвѣтствуетъ, судя по формулѣ XXX, содержанію 10,076 процентовъ воды или 89,924 процента безводнаго спирта.

Этого спирта заключалось въ приготовленной смѣси 77,681 процента по вѣсу, слѣдовательно эта смѣсь содержитъ: $\frac{89{,}924 \times 77{,}681}{100}$ или 70,016 % безводнаго спирта.

Приборъ E.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,884156	n° 245
» 10,23	»	» 0,875904	246
» 15,26	»	» 0,871740	247
» 19,96	»	» 0,867801	248
» 29,87	»	» 0,859332	249.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,884197	250
» 15,20	»	» 0,871775	251.

XXV. Для того чтобы убѣдиться въ чистотѣ безводнаго спирта и въ томъ, что чрезъ перегонку съ известью не происходитъ никакого продукта, измѣняющаго въ предѣлахъ погрѣшности опыта, законность сжатія спирта, я старался получить спиртъ, содержащій около 70%, какъ и смѣсь XXIV *изъ безводнаго спирта*.

Впрочемъ и здѣсь, какъ при другихъ подобныхъ обстоятельствахъ, не было возможности (при тѣхъ предосторожностяхъ, какія необходимы при смѣшеніи) получить совершенно опредѣленную смѣсь, а возможно было приготовить только приближенно желаемую смѣсь. Изъ безводнаго спирта получена была обыкновеннымъ способомъ смѣсь, содержащая 69,870 процентовъ безводнаго спирта по вѣсу. Приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,884492	n° 252
» 15,31	»	» 0,872044	253
» 30,11	»	» 0,859470	254.

Для сличенія опредѣленій XXIV и XXV было произведено интерполированіе, подобно тому какъ описано на стран. 86, получено, что поправка удѣльнаго вѣса для 1° Ц. около 15°, равна 0,000833 при 70% спирта, а потому данныя для сличенія суть:

	Процентъ безводнаго спирта.	
	70,016	69,870.
Удѣльный вѣсъ при 0°	0,884176 (n° 245 и 250);	0,884492 (n° 247 и 251).
» » » 15°	0,871949 (n° 252);	0,872302 (n° 253).

Изъ особаго интерполированія данныхъ, заключающихся между 55 и 75% вѣса (объ этомъ интерполированіи вскорѣ будетъ рѣчь) было опредѣлено, что при 70% измѣненіи удѣльнаго вѣса, на каждый процентъ спирта при 0° = 0,002352, а при 15° = 0,002375, потому находимъ удѣльный вѣсъ спирта, заключающаго 70% безводнаго спирта.

	По опредѣленію смѣси XXIV.	По опредѣленію смѣси XXV.	Разность.
Удѣльный вѣсъ при 0°	0,884214	0,884186	+ 0,000028
» » » 15°	0,871987	0,871993	— 0,000006.

Разность для этого и для другихъ подобныхъ сличеній находится въ предѣлѣ погрѣшностей наблюденія.

XXVI. Для смѣшиванія взятъ спиртъ безводный, вѣсовой процентъ его=64,903, приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,896172	n° 255
» 10,16	»	» 0,887998	256
» 15,07	»	» 0,883966	257
» 20,00	»	» 0,879848	258
» 29,81	»	» 0,871638	259.

Приборъ E.

При 14°95, удѣльный вѣсъ 0,884069.

XXVII. Для смѣшенія взятъ спиртъ, тотъ же какъ и для XXIV смѣси. Содержаніе безводнаго спирта = 60,873 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,905440	n° 260
» 15,08	»	» 0,893287	261.

XXVIII. Для смѣшенія взятъ безводный спиртъ. Содержаніе его = 59,732 вѣсовыхъ процента; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,908043	n° 262
» 9,73	»	» 0,900274	263
» 14,97	»	» 0,895999	264
» 20,11	»	» 0,891823	265
» 30,08	»	» 0,883597	266.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,908001	n° 267
» 15,20	»	0,895800	268.

XXIX. Для смѣшенія взятъ тотъ же спиртъ, какъ и для смесей XXIV и XXVII. Содержаніе безводнаго спирта = 55,187 процентовъ по вѣсу.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,918078	n° 269
» 15,09	»	0,906288	270.

XXX. Для смѣшенія взятъ безводный спиртъ въ количествѣ 54,638 вѣсовыхъ процентовъ.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,919288	n° 271
» 10,30	»	0,911325	272
» 15,10	»	0,907522	273
» 20,03	»	0,903546	274
» 29,97	»	0,895416	275.

Такимъ образомъ для всего пространства отъ 100 до 55% вѣса сдѣланы были опредѣленія по крайней мѣрѣ чрезъ 5%. Отъ 55 до 40% сдѣланы опредѣленія, описанныя въ четвертой главѣ. Оставалось сдѣлать опредѣленія въ пространствѣ отъ 40 до 0%. Здѣсь я сдѣлалъ только немногія опредѣленія и притомъ довольно спѣшно [1]), потому для нихъ не ручаюсь въ той степени точности, какую имѣютъ другія опредѣленія. Я ограничился немногими опредѣленіями по той причинѣ, что данныя Гильпина въ этомъ пространствѣ должны имѣть меньшую погрѣшность, чѣмъ для спиртовъ низшаго удѣльнаго вѣса. Притомъ извѣстны еще наблюденія Дринкуотера для самыхъ слабыхъ спиртовъ, что и дастъ возможность знать удѣльные вѣса слабыхъ спиртовъ, съ точностію большею, чѣмъ для спиртовъ содержащихъ мало воды, гдѣ разнорѣчія гораздо значительнѣе. Правда, что при сравненіи Ге-Люссака и Баумхауэра замѣтна значительная разность и для спиртовъ довольно слабыхъ, но, какъ было показано ранѣе, данныя Баумхауера заслуживаютъ малаго вниманія по своей малой точности, а между данными Ге-Люссака и Гильпина для слабыхъ спиртовъ разности ничтожны. Такъ, напримѣръ, произведя всѣ поправки, получаемъ для удѣльнаго вѣса смѣси содержащей 8% безводнаго спирта.

При $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. Гильпинъ 0,98591 (принимая его нормальный спиртъ за 89,06%).
» » Ге-Люссакъ 0,98595 (принимая его безводный спиртъ за 99,89%).
» » Дринкуотеръ 0,98591 (его безводный спиртъ содержитъ только 0,047% воды).

Для 20,5% по вѣсу получается:

при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. по Гильпину удѣльный вѣсъ 0,97018.
» » по Ге-Люссаку » » 0,97022.

Для 33% получаемъ:

По Гильпину 0,95208 при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.
По Ге-Люссаку 0,95212 » » ».

Если замѣтить, что данныя Ге-Люссака выражены 4-мя цифрами, то окажется тождество результатовъ въ разсматриваемомъ предѣлѣ.

Немногія сдѣланныя мною опредѣленія такъ близки къ гильпиновымъ, что я имѣлъ поводъ считать послѣднія очень близкими къ истинѣ.

[1]) Эти опредѣленія были сдѣланы въ послѣднихъ числахъ апрѣля и первыхъ числахъ мая предъ самымъ моимъ отъѣздомъ за границу (на лѣто 1863 года), гдѣ я и имѣлъ время перечислить всѣ мои опредѣленія и сдѣлалъ большую часть интерполированій.

Вотъ послѣднія мои данныя:

XXXI. Безводный спиртъ особо приготовленъ. Количество его = 36,082 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ C.

При 14°,90 удѣльный вѣсъ 0,946580 . . . . . n° 276

XXXII. Тотъ же безводный спиртъ, количество его = 35,011 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,957825	n° 277
» 9,88	»	0,951795	278
» 14,69	»	0,948662	279
» 20,07	»	0,945073	280
» 29,80	»	0,938253	281

XXXIII. Тотъ же безводный спиртъ. Вѣсовой процентъ его 29,897.

При 14,93	удѣльный вѣсъ	0,957233 (приборъ C)	282
» 16,27	»	0,957023 (приборъ E)	283.

XXXIV. Для смѣшенія взятъ тотъ спиртъ, который входилъ въ смѣшенія XXIV, XXVII и XXIX. Безводнаго спирта въ смѣси 24,973% по вѣсу.

При 15°,30 удѣльный вѣсъ 0,964342 (приборъ D). n° 284.

XXXV. Тотъ же спиртъ. Въ смѣси 10,035 процентовъ безводнаго спирта.

При 15°,08 удѣльный вѣсъ 0,983074 (приборъ C). n° 285.

Для изслѣдованія причинъ, производящихъ сжатіе и расширеніе, замѣчаемое при образованіи однородныхъ (химическихъ) сложныхъ тѣлъ, необходимо прежде всего имѣть возможно полный запасъ точныхъ свѣдѣній объ сжатіи и расширеніи или измѣненіи удѣльнаго вѣса. Одна изъ цѣлей моей работы состояла въ томъ, чтобы дать этотъ запасъ для смѣси спирта съ водою, и притомъ найдти эмпирическое выраженіе для зависимости удѣльнаго вѣса отъ состава смѣси. Мнѣ неудалось отъискать законъ измѣненія удѣльнаго вѣса съ перемѣнною количества спирта. Разнообразныя пробы, которыя были сдѣланы въ этомъ отношеніи, не привели къ желаемому результату. Они убѣдили меня также, что попытки Коппа, Томсена и другихъ къ рѣшенію этого вопроса, также неприложимы къ дѣйствительности. Въ другомъ мѣстѣ, когда запасъ свѣдѣній увеличится, я постараюсь изложить тѣ способы, которыми, мнѣ кажется, возможно рѣшить вопросъ. Тогда опишу и разнообразныя пробы, сдѣланныя въ этомъ отношеніи; теперь же остановлюсь на эмпирическихъ выводахъ моихъ изслѣдованій. Они во всякомъ случаѣ должны предшествовать теоретическимъ выводамъ въ предметѣ еще столь мало разработанномъ, какъ тотъ, о которомъ идетъ рѣчь [1]).

[1]) Чтобы показать примѣръ попытокъ, сдѣланныхъ мною и особенно того, какъ я убѣждался въ невѣрности разнообразныхъ предположеній, привожу одинъ случай. На основаніи нѣкоторыхъ соображеній мнѣ казалось, одно время, что законъ зависимости удѣльныхъ вѣсовъ отъ процентнаго состава долженъ выражаться уравненіемъ:

$$S = d\,p^n + D\,(1 - p)^m,$$

гдѣ S удѣльный вѣсъ смѣси, содержащей въ 1 части по вѣсу p частей спирта и 1 — p части воды и гдѣ d есть удѣльный вѣсъ безводнаго спирта и D удѣльный вѣсъ воды. Дѣйствительно, при p = 0 (вода), S = D, при p = 1 (спиртъ) S = d — какъ и слѣдуетъ быть. Это выраженіе неприложимо, какъ показало испытаніе и что оказалось потомъ по слѣдующимъ соображеніямъ:

Первая производная $S' = n\,d\,p^{n-1} - m\,D\,(1 - p)^{m-1}$; при $p = 0$, $S' = -m\,D$,
при $p = 1$, $S' = n\,d$

Вторая производная $S'' = n\,(n - 1)\,d p^{n-2} + m\,(m - 1)\,D\,(1 - p)^{m-2}$; при $p = 0$, $S'' = S'\,(1 - m)$
при $p = 1$, $S'' = (n - 1)\,n - d = S'\,(n - 1)$.

Первыя и вторыя производныя при p = 1 и при p = 0 мнѣ приблизительно извѣстны по опредѣленіямъ подобнымъ тому, которое описано на стр. 100. Первая производная при p = 0, приблизительно = — 0,190, при p = 1, она приблизительно = — 0,313 вторая производная при p = 0, приблизительно = + 0,466, при p = 1 она приблизительно = — 0,592. Опредѣляя m и n изъ первыхъ производныхъ, получаемъ $m = -\frac{0,190}{0,999} = -0,19$ и $n = -\frac{0,313}{0,794} = -0,39$; опредѣляя же по этимъ даннымъ вторыя производныя, находимъ, что при p = 0, S'' = — 0,15, а при p = 1; S'' = — 0,435, что несогласно съ истиной, а потому и основная формула невѣрна.

Чтобы отъискать эмпирическое выраженіе для измѣненій удѣльнаго вѣса съ процентнымъ составомъ, я дѣлалъ также многія попытки, надѣясь найдти довольно простое эмпирическое выраженіе этой зависимости. Оказалось послѣ первыхъ испытаній, что ни для удѣльныхъ вѣсовъ, ни для сжатій недостаточно параболическое выраженіе даже 4 и 5-го порядковъ. Пробы для разложенія въ ряды логариѳмовъ тоже были безуспѣшны. Идти до высокихъ порядковъ при вычисленіи способомъ наименьшихъ квадратовъ, я не рѣшался, зная по опыту, сколь продолжительны, сложны и сопряжены съ ошибками вычисленія подобнаго рода. Чтобы сократить порядокъ интерполированія пробовалъ интерполировать первыя и вторыя разности, но безуспѣшно: даже вторыя производныя въ предѣлѣ точности наблюденій не выражались параболическимъ уравненіемъ четвертаго порядка. Попытки мои, конечно, не пришли бы къ концу, еслибъ П. Л. Чебышевъ не указалъ мнѣ своего способа, въ удобствѣ и изяществѣ котораго я многократно могъ убѣдиться. Особенно важно въ немъ то, что можно идти до любаго порядка, пробовать, достаточно ли даннаго порядка и при этомъ не только весьма легко избѣжать ошибокъ, но, что весьма полезно, можно замѣтить весьма скоро сдѣланную ошибку; потому что при ошибкѣ или вычисляемая сумма квадратовъ погрѣшностей выходитъ отрицательною, или же она неравна (или, точнѣе сказать, не близка) къ дѣйствительной суммѣ квадратовъ погрѣшностей вычисленія. Первыя же попытки показали мнѣ, что для полнаго выраженія зависимости удѣльнаго вѣса отъ процента спирта, нужно параболическое уравненіе по крайней мѣрѣ 7-го порядка. Считаю пріятнымъ долгомъ заявить здѣсь о той готовности, съ какою помогали мнѣ своими совѣтами многіе и другіе математики а особенно мои друзья и товарищи К. Д. Краевичъ и М. А. Красновскій. Многія вычисленія, упоминаемыя въ моемъ трудѣ, были произведены при содѣйствіи студента технологическаго института Я. К. Гутковскаго. Описанію самаго интерполированія должно предпослать подготовку наблюденій, которая была вполнѣ необходима.

Удѣльный вѣсъ спиртовъ есть функція не только процентнаго содержанія спирта, но и температуры [1]).

$$S = \Phi\ (p,t).$$

Но интерполированіе по способу наименьшихъ квадратовъ при двухъ перемѣнныхъ p (процентъ спирта) и t (температура) было бы весьма сложно. Его впрочемъ сразу возможно упростить, потому что видъ функціи долженъ быть при параболическомъ интерполированіи слѣдующій:

$$S = \Phi\ (p,t) = S_1 + (t - t_1)\ F(p,t) = a + bp + cp^2 + \ldots\ldots + (t - t_1)\ F\ (p\ t). \quad \text{XXXIII.}$$

потому что при $t = t_1$, S есть функція только содержанія спирта. Потому-то съ самаго начала можно интерполировать для одной перемѣнной, а именно для p, при какой-либо постоянной температурѣ t_1. Должно конечно взять или температуру 0°, или температуру 15°, потому что при этихъ температурахъ удѣльные вѣса заключаютъ наименьшую погрѣшность (стр. 88). Выборъ, палъ на температуру 15°, потому что для нея имѣется болѣе всего наблюденій, да и въ практикѣ эта температура часто принимается за нормальную.

Вслѣдствіе этого первая подготовка данныхъ состояла въ томъ, чтобы, по опредѣленіямъ сдѣланнымъ близъ температуры 15°, найдти удѣльный вѣсъ при 15°. Если удѣльный вѣсъ S данъ при температурѣ 15 + t градусовъ, то

$$S_{15} = S + t\Delta(t);$$

гдѣ $\Delta(t)$ означаетъ измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1° при температурѣ $15 + \frac{t}{2}$. Эта величина найдена была для каждой изъ первыхъ 30 смѣсей и для XXXII-й смѣси по моимъ наблюденіямъ, а для смѣсей XXXI, XXXIII и всѣхъ остальныхъ, по даннымъ Гильпина. Способъ нахожденія здѣсь былъ совершенно такой же, какой описанъ на стр. 85 и 86.

Когда были такимъ образомъ найдены удѣльные вѣса для 15°, тогда я началъ испытанія разныхъ способовъ интерполированія по степенямъ процентнаго содержанія спирта. Это представило огромныя не-

[1]) Конечно, также и давленія.

удобства при некратности чиселъ, выражающихъ процентное содержаніе спирта и при большемъ числѣ данныхъ. Для возвышеній p въ степени (напр. для 5-го порядка нужно возвышать p въ 10-ю степень и суммировать) нельзя было пользоваться логариѳмами, пришлось производить чрезвычайно долгія и сопряженныя съ ошибками высчитыванія. Чтобы устранить это неудобство и тѣмъ сократить и самое вычисленіе, я рѣшился взять удѣльные вѣса только чрезъ равные промежутки, а именно чрезъ каждые 5%. При составленіи смѣшеній я имѣлъ въ виду дѣлать опредѣленія около чрезъ каждыя 5%, а потому отъ 100 до 25% для 15° мнѣ были извѣстны удѣльные вѣса смѣсей близкихъ къ 25, 30, 35 и т. д. вѣсовымъ процентамъ. Если данъ удѣльный вѣсъ S при процентѣ p + r, а нужно было знать удѣльный вѣсъ при процентѣ p, то

$$S_p = S + r\Delta(p),$$

гдѣ $\Delta\ (p)$ есть измѣненіе удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ при $p + \frac{r}{2}$ процентахъ спирта. Чтобы найдти $\Delta(p)$, я поступалъ подобно тому, какъ для нахожденія $\Delta\ (t)$. Привожу для ясности примѣръ.

Найдены для температуры 15° Ц. слѣдующіе удѣльные вѣса:

86022	при p =	74,932
87195	» »	70,016
87230	» »	66,870
88402	» »	64,903
89335	» »	60,873
89597	» »	59,732
90636	» »	55,187
90760	» »	54,638.

Такъ-какъ между ними есть очень близкіе и какъ при малой разности въ удѣльныхъ вѣсахъ невозможно точное опредѣленіе довольно значительнаго измѣненія удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ, то для сосѣднихъ данныхъ взято среднее и для удѣльнаго вѣса, и для процентнаго состава. Такимъ образомъ получены удѣльные вѣса при 15°:

86020	при p =	74,932
87213	» »	69,943
88402	» »	64,903
89466	» »	60,302
90698	» »	54,912.

Въ этихъ данныхъ, конечно, заключается бо́льшая погрѣшность, чѣмъ въ числахъ данныхъ прямымъ опытомъ, но эта малая разность въ степени точности не имѣетъ вліянія на вычисляемую поправку удѣльнаго вѣса, потому что и величина r и величина $\Delta\ (p)$, сравнительно, довольно малы, а вводимая въ удѣльные вѣса погрѣшность (въ 5-й десятичной) сравнительно съ $\Delta\ (p)$ очень мала.

Изъ данныхъ только что приведенныхъ, вычисляемъ:

$$\frac{S_l - S_{l-1}}{p_{l-1} - p_l};$$

то есть дѣлимъ разность въ удѣльныхъ вѣсахъ на разность въ процентахъ, что и дастъ измѣненіе удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ или величину $\Delta\ (p)$. Вычисляемую изъ каждыхъ двухъ ближайшихъ данныхъ величину $\Delta\ (p)$ относимъ къ среднему проценту. Получается:

При p =	72,438	величина Δ (p) равна	239,1
» »	67,423	» »	235,9
» »	62,602	» »	231,3
» »	57,607	» »	228,6.

Эти-то величины и подвергнуты интерполированію по способу наименьшихъ квадратовъ. Для простоты вычисленій за u_i приняты $\Delta(p) - 228{,}6$, а за x приняты $p - 55$, отчего и получились:

Величины x_i	Величины u_i
17,44	10,5
12,42	7,3
7,60	2,7
2,61.	0

Интерполированіе показало, что зависимость u отъ x достаточно точно выражаетъ уравненіе:

$$u = -2{,}25 + 0{,}736\ x.$$

Отсюда:

$$\Delta\ (p) = 226{,}35 + 0{,}736\ (p - 55).$$

Отсюда находимъ, что Δ (p) при 60% = 230,1, при 65% = 233,8, при 70% = 237,5.

Этимъ путемъ наблюденія для некратныхъ процентовъ переведены къ 25, 30, 35..... 90, 95, 100%. Для низшихъ процентовъ взяты данныя отъ Гильпина и Дринкуотера о отчасти изъ моихъ опредѣленій.

Тогда было произведено интерполированіе, результатъ котораго не привожу здѣсь, потому что въ немъ заключается еще значительная погрѣшность. Это интерполированіе было впрочемъ полезно для меня не только въ томъ отношеніи, что надъ нимъ я убѣдился въ необходимости вести интерполированіе до 8 и 9 порядковъ, но особенно въ томъ отношеніи, что оно дало мнѣ болѣе точныя значенія для Δ (p). Когда они были получены — я вновь исправилъ всѣ наблюденія, прилагая къ S_{15} величины r Δ (p). Перемѣна въ Δ (p) при перемѣнѣ способа ея нахожденія, оказалась ничтожною во всѣхъ мѣстахъ, кромѣ пространства отъ 16 до 35%, потому что здѣсь Δ (p) измѣняется весьма значительно (отъ 122 до 182). Послѣ этой-то поправки и получены числа, которыя привожу вслѣдъ за симъ.

Количество безводнаго спирта по вѣсу. p.	Количество воды по вѣсу. q.	Удѣльный вѣсъ при 15° Ц., отнесенный къ водѣ при наибольшей ея плотности.	
100	0	79367	Изъ многихъ моихъ опредѣленій.
95	5	80862	Среднее изъ 3-хъ моихъ данныхъ.
90	10	82246	» 4 »
85	15	83543	Изъ одного моего опредѣленія.
80	20	84792	Среднее изъ 2-хъ моихъ опредѣленій.
75	25	86006	Изъ одного моего опредѣленія.
70	30	87199	Среднее изъ 3-хъ моихъ опредѣленій.
65	35	88377	» 2 »
60	40	89536	» 3 »
55	45	90678	» 2 »
50	50	91796	» 3 »
45	55	92875	» 4 »
40	60	93900	» 3 »
35	65	94848	Изъ одного моего опредѣленія.
30	70	95702	Среднее изъ 2-хъ моихъ опредѣленій.
25	75	96445	Изъ одного моего опредѣленія.
20	80	97080	По даннымъ Гильпина.
15	85	97682	По опредѣленіямъ Гильпина.
10	90	98315	Среднее изъ опр. Гильпина, Дринкуот. и моего.
5	95	99041	По Дринкуотеру.
0.	100.	99918.	По Коппу.

При составленіи среднихъ чиселъ я держался правила, которое приведено на стр. 86, т.-е. бралъ данныя, принимая во вниманіе вѣсъ наблюденія. Каждое число было исправлено порознь, помножено на вѣсъ и тогда взято среднее.

На приведенную таблицу должно смотрѣть какъ на практическій результатъ опредѣленій. Здѣсь не введено ни одно число невзятое изъ чистаго опыта (оттого невзяты для низшихъ спиртовъ данныя Ге-Люссака). Если въ этихъ числахъ и заключаются малыя поправки, происшедшія вслѣдствіе того, что опыты производились при температурѣ отличной отъ 15° и вслѣдствіе того, что при смѣшеніи содержаніе спирта не было равно кратнымъ числамъ, даннымъ въ таблицѣ, то эти поправки столь малы и найдены столь точнымъ путемъ, что отъ этихъ поправокъ прямой результатъ опыта не измѣнился въ своемъ достоинствѣ. Чтобы оставаться вѣрнымъ этому принципу, я взялъ для 40, 45 и 50% спирта удѣльные вѣса, прямо опредѣленные по даннымъ, а не тѣ, которые выводятся изъ формулы выражающей сжатіе отъ 40 до 54%. Такимъ образомъ въ числахъ приведенной таблицы заключаются такія же погрѣшности, какъ и въ прямыхъ данныхъ опыта. Принимая наибольшую погрѣшность данныхъ Гильпина (для низшихъ спиртовъ) равною 15, для данныхъ Дринкуотера равную 6 и опредѣляя по моимъ опытамъ наибольшую погрѣшность каждаго опредѣленія, я нашелъ (взявши среднюю величину), что наибольшая погрѣшность чиселъ приведенныхъ въ таблицѣ (исключая безводный спиртъ и воду) равна 4,3. Интерполированіе было ведено до тѣхъ, поръ пока средняя погрѣшность вычисленія [1]) не была меньше наибольшей средней погрѣшности опыта. Притомъ соблюдалось и то, чтобы для каждаго значенія перемѣнной, вычисляемое значеніе удѣльнаго вѣса не отличалось отъ наблюденнаго болѣе чѣмъ на величину наибольшей погрѣшности наблюденія. Только при такого рода интерполированіи можно результатамъ интерполированія придавать бо́льшее довѣріе, чѣмъ числамъ прямаго наблюденія. Этимъ только и могла достигаться цѣль интерполированія, которое произведено для всѣхъ смѣсей спирта съ водою. Цѣль же была двоякая: найдти эмпирическое выраженіе зависимости для измѣненія удѣльнаго вѣса съ измѣненіемъ процента спирта и устранить мелкія неправильности, разсѣянныя въ ряду данныхъ опыта.

Чтобы произвести интерполированіе для всѣхъ значеній p отъ 0 до 100, я принялъ удѣльные вѣса воды и безводнаго спирта за несомнѣнные (какъ на стр. 99), для p принялъ значенія отъ 0 до 1, а не отъ 0 до 100 (чрезъ что получались весьма неудобныя для счета цифры), и наконецъ принялъ удѣльный вѣсъ воды за 100000. Прежде всего были отысканы значенія

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+20551}{1-p} = F_0\ (S,p).$$

Когда величины, полученныя этимъ путемъ, были подвергнуты интерполированію, то оказалось неудобство двоякаго рода: во-первыхъ отъ быстраго перегиба кривой, а во-вторыхъ, отъ того, что погрѣшность въ F_0 (S, p) весьма неодинакова, при разныхъ значеніяхъ p, если допустить одинаковую погрѣшность въ S. Такъ, если S измѣнить при 10% на 3, то F_0 (S, p) измѣнится отъ этого на 33 (при значеніи = 5023), а если S измѣнить на 3 при 50%, то отъ этого значеніе F_0 (S,p) (а именно 8614) измѣнится только на 14. Эта неравномѣрность распредѣленія погрѣшности оказываетъ въ практикѣ вычисленія огромное затрудненіе. Чтобы избѣжать его, я пробовалъ разные методы и остановился на одной, которая дала наилучшіе результаты. Она состоитъ въ томъ, что значеніе S, а слѣдовательно и F_0 (S, p) принято при p = 0,5 (50%) за несомнѣнное. Это допущеніе, очень упростившее интерполированіе, можно было сдѣлать потому, что значеніе S при 50% опредѣлено по 3-мъ даннымъ весьма близкимъ между собою. S при p = 50% равно 91796, слѣдовательно F_0 (S,p) = 8614. Принявъ это число за несомнѣнное, я перенесъ начало координатъ по оси абсциссъ (гдѣ отложены проценты) въ точку, соотвѣтствующую этому несомнѣнному значенію, а имен-

[1]) Легко опредѣляется изъ суммы квадратовъ погрѣшностей, находимыхъ при употребленіи способа Чебышева, изъ вычисляемой для каждаго члена суммы квадратовъ погрѣшностей.

но всѣ проценты измѣнены въ p—0,5. Чтобы еще болѣе облегчить весьма сложныя вычисленія, значенія абсциссъ увеличины въ 20 разъ, т.-е. принято, что

$$x = 20\ (p - 0{,}5) = 20\ p - 10.$$

Тогда получился рядъ простѣйшихъ чиселъ для данныхъ x-овъ, а именно — 10, — 9, — 8 .... 0,1,2, ... 9,10. Это перенесеніе начала координатъ, значительно упростило интерполированіе, потому что по способу Чебышева, безъ котораго конечно мнѣ невозможно было бы и сдѣлать этого интерполированія, всѣ значенія b_{m} (стр. 91), (0,1) (0,3) .... (1,2), (1,4) .... (2,3), (2,5) .... были равны 0, отчего всѣ вычисленія сократились, по крайней мѣрѣ, въ два раза.

Принявъ значеніе F_0 (p, S) при x = 0 (то есть при p = 0,5) за несомнѣнное, должно было отъискать значенія

$$\frac{F_0(S,p) - 8614}{x} = F_1\ (S,\ p).$$

Кривая, выражающая эту функцію, не имѣетъ такого перегиба, какъ кривая выражающая F_0 (S, p) и потому вычисляется болѣе удобно. При увеличеніи S на 3, значенія F_1 (S, p) измѣнялись такъ: при p = 0,1 (x = — 8), F_1 (S, p) измѣняется на — 4,2 (при значеніи 449); при p = 0,30 (x = — 4) измѣняется на — 3,6, при p = 0,80 (x = 6) измѣняется на + 3,1; при p = 0,9 (x = 8) на + 4,2. Слѣдовательно, измѣненія въ F_1 (S, p) почти одинаковы при разныхъ значеніяхъ p или x, что весьма облегчаетъ вычисленіе. Если среднюю погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ назовемъ Δ, то погрѣшность въ F_1 (S, p), говоря точно, равна

$$\frac{\Delta}{p\ (1-p)\ x}$$

Чтобы найдти среднюю погрѣшность въ F_1 (S, p) найдемъ значеніе.

$$\frac{n\ \Delta}{\Sigma\ p\ (1-p)\ x}.$$

Оно равно (конечно не принимая во вниманіе знака + или —)

$$\frac{18\ \Delta}{12{,}32} = \Delta\ .\ 1{,}46.$$

Такъ-какъ наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ = 4,3, то наибольшая (средняя) погрѣшность въ F_1 (S, p) равна 6,28. Интерполированіе было ведено до тѣхъ поръ, пока средняя погрѣшность вычисленія не была менѣе этой величины.

Мнѣ остается упомянуть еще объ одномъ обстоятельствѣ. Значенія F_0(S, p) и F_1(S, p) при p = 0 и при p = 1 не могутъ быть прямо получены изъ данныхъ, такъ напримѣръ для p = 0:

$$F_0\ (S,\ O) = \frac{\frac{99918 - 99918}{0} + 20551}{1}.$$

Значеніе прямо неопредѣляемое. Не вводить же величинъ F_0 (S, p) и F_1 (S, p) для крайнихъ точекъ кривой — значитъ рисковать имѣть большія отступленія отъ опыта для значеній p, близкихъ къ 0 и 1. По этой причинѣ частными интерполированіями значеній F_0(S,p) около значеній p = 0 и p = 1 были найдены значенія F_0 (S, p) и для этихъ точекъ. Для нахожденія F_0 (S,p) при p = 0 взяты были данныя Дринкуотера. Вотъ они:

Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. съ поправками, или S.	Значеніе F_0 (S, p).
1	99813	99731	1870
2	99629	99548	2093
3	99454	99374	2493
4	99283	99203	2788
5	99121	99041	3169
6	98963	98884	3530
7	98813	98734	3911
8	98668	98591	4308
9	98527	98451	4671
10	98389	98315	5023.

Интерполированіе по способу наименьшихъ квадратовъ пріемомъ Чебышева, дало выраженіе:

$$F_0\ (S,\ p) = 1510 + 309{,}6\ p + 4{,}49\ p^2.$$

Изъ этого видно, что при p = 0,

$$F_0\ (S,\ p) = 1510,\ \text{а потому}\ F_1\ (S,\ p) = 710{,}4.$$

На стр. 100 приведено интерполированіе значеній F_0 (S, p) для промежутка отъ 85 до 100% съ тѣмъ только различіемъ, что перемѣнною тамъ взято не p, а x = q, притомъ x выражено не долями единицы а процентами а потому изъ XXX-й формулы находимъ для пространства отъ p = 1 до p = 0,85 или отъ q = 0 до q = 0,15:

$$F_0\ (S,\ p) = 10727{,}5 - 188{,}729\ q + 2{,}969\ q^2.$$

Откуда находимъ, что при q = 0 или при p = 1,

$$F_0\ (S,\ p) = 10727\ \text{и}\ F_1(S,\ p) = 211{,}3.$$

Такимъ образомъ опредѣлились съ положительностію концы кривой. Теперь приведемъ таблицу значеній F_0 (S, p) и F_1(S, p). Рядомъ съ данными значеніями для F_1(S, p) поставлены и тѣ значенія ея, которыя вычисляются изъ найденной по интерполированію зависимости. Послѣдній столбецъ занимаютъ удѣльные вѣса, вычисленные по интерполированію, и разность между данными удѣльными вѣсами (стр. 108) и вычисленными. Для вычисленія удѣльныхъ вѣсовъ по значеніямъ F_1(S, p) была употреблена формула которая вытекаетъ изъ зависимости между S и F_1(S, p), а именно:

$$S = 99918 - 20551\ p + p\ (1-p)\ 8614 + p\ (1-p)(20\ p - 10)\ F_1\ (S.p).$$

Процентное содержаніе спирта по вѣсу.	Значеніе p.	Значенія $F_0(S,p)$ или $\frac{\frac{S-99918}{p}+20551}{1-p}$.	Значенія x или $20p-10$.	Значенія $F_1(S,p)$ или $\frac{F_0-8614}{x}$: Данныя значенія, или и для интерполированія.	Вычисленныя по формулѣ XXXIV.	Разности.	Вычисленныя по формулѣ XXXV. уд. вѣса или значенія S_{15}.	Разность $S-S_{15}$.
0	0,	1510	— 10	+ 710,4	+ 708,38	+ 2,0	99918	0
5	0,05	3169	— 9	+ 605,0	+ 609,70	— 4,7	99039	+ 2
10	0,1	5023	— 8	+ 448,87	+ 452,21	— 3,3	98313	+ 2
15	0,15	6640	— 7	+ 282,0	+ 274,25	+ 7,7	97689	— 7
20	0,2	7951	— 6	+ 110,5	+ 102,85	+ 7,6	97087	— 7
25	0,25	8879	— 5	— 53,0	— 44,77	— 8,2	96437	+ 8
30	0,3	9282	— 4	— 167,0	— 159,53	— 7,5	95696	+ 6
35	0,35	9331	— 3	— 239,0	— 238,74	— 0,3	94848	0
40	0,4	9177	— 2	— 281,5	— 284,43	+ 2,9	93902	— 2
45	0,45	8909	— 1	— 295,0	— 301,59	+ 6,6	92877	— 2
50	0,5	8614	0		— 296,66		91796	0
55	0,55	8336	1	— 278,0	— 176,19	— 1,8	90679	— 1
60	0,6	8119	2	— 247,5	— 245,69	— 1,8	89537	— 1
65	0,65	7987	3	— 209,0	— 208,95	— 0,0	88377	0
70	0,7	7937	4	— 169,25	— 267,60	— 1,7	87201	— 2
75	0,75	8007	5	— 121,4	— 121,24	— 0,2	86006	0
80	0,8	8218	6	— 66,0	— 68,07	+ 2,1	84790	+ 2
85	0,85	8575	7	— 5,6	— 6,13	+ 0,5	83543	0
90	0,9	9154	8	+ 67,5	+ 64,83	+ 2,7	82244	+ 2
95	0,95	9841	9	+ 136,3	+ 140,70	— 4,4	80864	— 2
100	1,0	10727	10	+ 211,3	+ 209,54	+ 1,8	79367	0

Для интерполированія, которое должно было продолжить до 7-го порядка, чтобы погрѣшность вычисленія не была болѣе погрѣшности опыта, для этого интерполированія служили слѣдующія вспомогательныя величины, обозначенныя такъ какъ предлагаетъ во своемъ мемуарѣ П. Л. Чебышевъ.

(0,0) = 20
(0,2) = 770
(0,4) = 50666
(0,6) = 3956810
(0,8) = 335462666
(0,10) = 29828683850
(0,12) = 2734857072266
(0,14) = 256075605906890.

(1,1) = (0,2)
(1,3) = (0,4)
(1,5) = (0,6)
(1,7) = (0,8)
(1,9) = (0,10)
(1,11) = (0,12)
(1,13) = (0,14)

(2,2) = 21021.
(2,4) = 2006169.
(2,6) = 183125481.
(2,8) = 16913371209.
(2,10) = 1586452744041.
(2,12) = 150783608624649.

$a_1 = 20$
$a_2 = 38,5$
$a_3 = 27,3$
$a_4 = 29,63642$
$a_5 = 25,11914$
$a_6 = 28,21249$
$a_7 = 23,53971.$

(0,2 m — 1) = 0
(1,2 m) = 0
(2,2 m — 1) = 0
(3,2 m) = 0
и т. д.
$b_m = 0.$

(3,3) = 622987,2
(3,5) = 75104568,0
(3,7) = 7755240427,2
(3,9) = 772129674936,0
(3,11) = 76122010551787,2.

(4,4) = 15648900,925
(4,6) = 2328056759,582
(4,8) = 270877902170,17
(4,10) = 29105230719235,6

(5,5) = 441494601,350
(5,7) = 76072932145,67
(5,9) = 9709997316363,75.

(6,6) = 10392654096,53
(6,8) = 2067857210166,9.

(7,7) = 277122585539,4.

$\Sigma u_i = + 439,625$
$\Sigma u_i x_i = - 15508,5$
$\Sigma u_i x_i^2 = + 183947,9$
$\Sigma u_i x_i^3 = - 1180412,1$
$\Sigma u_i x_i^4 = + 16676644,7$
$\Sigma u_i x_i^5 = - 96496978,5$
$\Sigma u_i x_i^6 = + 1481152895,9$
$\Sigma u_i x_i^7 = - 8324149220.$

$K_0 = + 21,98125$ $\Psi_0(x) = 1$
$K_1 = - 20,141$ $\Psi_1(x) = x$
$K_2 = + 7,9455$ $\Psi_2(x) = x^2 - 38,5$
$K_3 = 0,256744$ $\Psi_3(x) = x^3 - 65,8\,x$
$K_4 = - 0,02409$ $\Psi_4(x) = x^4 - 95,4364\,x^2 + 1141,00$
$K_5 = + 0,005616$ $\Psi_5(x) = x^5 - 120,5556\,x^3 + 2793,84\,x$
$K_6 = - 0,0004582$ $\Psi_6(x) = x^6 - 148,768\,x^4 + 5486,34\,x^2 - 32190$
$K_7 = - 0,00001338.$ $\Psi_7(x) = x^7 - 172,308\,x^5 + 8324,18\,x^3 - 97957\,x.$

$x = 20p - 10.$

$K_0 \Psi_0(x) = + 21,98$
$K_1 \Psi_1(x) = - 20,141\,x$
$K_2 \Psi_2(x) = - 305,90 + 7,9455\,x^2$
$K_3 \Psi_3(x) = + 16,894\,x - 0,25674\,x^3$
$K_4 \Psi_4(x) = - 27,49 + 2,2990\,x^2 - 0,024090\,x^4$
$K_5 \Psi_5(x) = + 15,676\,x - 0,67704\,x^3 + 0,0056160\,x^5$
$K_6 \Psi_5(x) = + 14,75 - 2,5138\,x^2 + 0,068165\,x^4 - 0,00045820\,x^6$
$K_7 \Psi_7(x) = + 1,311\,x - 0,11138\,x^3 + 0,0023055\,x^5 - 0,000013380\,x^7.$

Отсюда выводимъ, что и или

$$F_1(S,p) = - 296,66 + 13,740\,x + 7,7307\,x^2 - 1,04516\,x^3 + 0,044075\,x^4 + 0,0079215\,x^5 - 0,00045820\,x^6 - 0,000013380\,x^7 \;\ldots\ldots\; \text{XXXIV}.$$

Для отысканія погрѣшности вычисленія, сопряженной съ употребленіемъ разныхъ порядковъ, находимъ:

$(0,0)\ K_0^2 = 9663{,}49$	$\Sigma\ u_i^2 = 1715776{,}19$
$(1,1)\ K_1^2 = 312358{,}11$	$\Sigma\ d^2_0 = 1706112{,}70$
$(2,2)\ K_2^2 = 1327077{,}12$	$\Sigma\ d^2_1 = 1393754{,}59$
$(3,3)\ K_3^2 = 41065{,}79$	$\Sigma\ d^2_2 = 66677{,}47$
$(4,4)\ K_4^2 = 9081{,}53$	$\Sigma\ d^2_3 = 25611{,}71$
$(5,5)\ K_5^2 = 13899{,}71$	$\Sigma\ d^2_4 = 16530{,}18$
$(6,6)\ K_6^2 = 2202{,}00$	$\Sigma\ d^2_5 = 2630{,}48$
$(7,7)\ K_7^2 = 39{,}51.$	$\Sigma\ d^2_6 = 428{,}48$
	$\Sigma\ d^2_7 = 381{,}98.$

Отсюда выводимъ, что средняя погрѣшность, сопряженная съ ограниченіемъ интерполированія членомъ $K_7\ \Psi_7\ (x)$ есть слѣдующая:

$$E_7 = \sqrt{\frac{381{,}98}{20}} = 4{,}37.$$

Откуда находимъ (стр. 110), что средняя погрѣшность удѣльнаго вѣса:

$$\Delta = \frac{4{,}37}{1{,}46} = 3.$$

Въ дѣйствительности средняя разность вычисленныхъ и наблюденныхъ удѣльныхъ вѣсовъ (взявши конечно только тѣ значенія, для которыхъ S не принято за несомнѣнную величину) = 2,6. Такъ какъ нигдѣ вычисленное значеніе S_1 не разнится отъ наблюденнаго, болѣе чѣмъ на величину наибольшей погрѣшности, то формула XXXIV даетъ значенія весьма вѣроятныя, которыя можно принять съ большею увѣренностію, чѣмъ числа взятыя изъ прямыхъ опытовъ. Сличеніе вычисленныхъ и наблюденныхъ удѣльныхъ вѣсовъ показываетъ, что наибольшее согласіе существуетъ именно для тѣхъ опредѣленій, которыя сдѣланы съ большею точностію, а именно для опредѣленій отъ 0 до 10% (опредѣленія Дринкуотера) и отъ 35 до 100% (мои лучшія опредѣленія). Вычисленныя по этой формулѣ значенія приведены на стр. 112.

Изъ формулы XXXIV выводимъ:

$$F_0\ (S,p) = 1530{,}2 + 24844{,}8\,p + 195911{,}2\,p^2 - 1202079{,}2\,p^3 + 2448694{,}4\,p^4 - 2061296\,p^5 + $$
$$+ 162016\,p^6 + 783616\,p^7 - 342528\,p^8.$$

А отсюда выводимъ, что:

$$S_{15} = 99918 - 19020{,}8\,p + 23314{,}6\,p^2 + 171066{,}4\,p^3 - 1397990{,}4\,p^4 + 3650773{,}6\,p^5 -$$
$$- 4509990{,}4\,p^6 + 2223312\,p^7 + 621600\,p^8 - 1126144\,p^9 + 342528\,p^{10} \ \ldots \ \text{XXXV}.$$

Здѣсь p выражено въ доляхъ единицы, а удѣльный вѣсъ воды при наибольшей ея плотности принятъ равнымъ 100000. S_{15} выражаетъ удѣльный вѣсъ (исправленный на взвѣшиваніе въ воздухѣ и т. п.) при 15°, принимая воды при 4° за 100000.

Совершенно также (стр. 106, 107), какъ для температуры 15°, поступалъ я для опредѣленія уд. вѣсовъ при другихъ температурахъ. Привожу таблицу, составляющую результатъ этихъ вычисленій. На числа этой таблицы должно также смотрѣть (стр. 109) какъ на прямыя данныя опыта, Для процентовъ ниже 35, удѣльные вѣса взяты отъ Гильпина. Для воды взяты числа Коппа.

Вѣсовое содерж. безв. спирта въ проц.	Удѣльный вѣсъ, выведенный по даннымъ опыта, принимая удѣльный вѣсъ воды при наибольшей ея плотности за 100000:			
	При 0°	При 10°	При 20°	При 30° Ц.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100.	80625.	79788.	78945.	78096.

Интерполированіе этихъ чиселъ представило болѣе затрудненій, чѣмъ мнѣ казалось съ перваго раза. Перепробовавъ разныя методы, я остановился на слѣдующей оказавшейся наилучшею, хотя еще не вполнѣ удовлетворительною. Очевидно, что возможно (сообразно съ XXXIII) положить:

$$S_t = S_{15} + (15 - t)\ F\ (p,\ t);$$

потому что эта формула означаетъ только, что при $t = 15, S_t = S_{15}$, что несомнѣнно. Что касается до $F\ (p,t)$ то она оказывается зависимою и отъ t, и отъ p. При $p = 1$ и при $p = 0$, значенія ея принимаю за несомнѣнныя—это суть функціи отъ температуры, называю ихъ $F_1\ (t)$ (для безводнаго спирта, $p = 1$) и $F_0\ (t)$ (для воды, $p = 0$). Очевидно, поэтому, что:

$$S_t = S_{15} + (15 - t)\left[F_0\ (t) + p\ [F_1\ (t) - F_0\ (t) + (1 - p)\ \psi\ (p,t)]\right] \ \ldots\ldots\ \text{XXXVI}.$$

Значенія $F_0\ (t)$ и $F_1\ (t)$ легко найдти изъ данныхъ удѣльныхъ вѣсовъ воды и безводнаго спирта, а именно:

при $t = 0,\ F_0(t) = 4{,}67;\ F_1\ (t) = 83{,}87$
» » 10, » 11,4; » 84,2
» » 20, » 17,4; » 84,4
» » 30, » 22,61; » 84,73;

*

или вообще (въ предѣлахъ отъ 0 до 30°):

$$F_0(t) = 4,67 + 0,7105\,t - 0,00376\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{XXXVII.}$$
$$F_1(t) = 83,87 + 0,0338\,t - 0,00022\,t^2.$$

Слѣдовательно:

$$F_1(t) - F_0(t) = 79,20 - 0,6767\,t + 0,00354\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \quad \text{XXXVIII.}$$

Такимъ образомъ въ формулѣ XXXVI извѣстны S_{15} (какъ функція p, значеніе которой приведено на страницѣ 114), $F_0(t)$ и $F_1(t)$, а потому для данныхъ t и p приводимъ значенія $\psi(p, t)$, вычисленныя по формулѣ:

$$\psi(p, t) = \frac{\dfrac{\frac{S_t - S_{15}}{15 - t} - F_0(t)}{p} - F_1(t) + F_0(t)}{1 - p}.$$

Въ этой формулѣ, равно какъ и во всемъ послѣдующемъ вычисленіи, p выражено въ доляхъ единицы, а не въ процентахъ.

p.	Значенія $\psi(p,t)$ при температурахъ, данныя изъ опытовъ 0° 1	10° 2	20° 3	30° 4	Значенія $\theta_{15}(p)$ вычисленныя по даннымъ опыта. 5	Вычисленныя по формулѣ XLI значенія $\theta_{15}(p)$ 6	Среднее опытное значеніе $\theta_t(p)$ 7	Вычисленное по формулѣ XLII значеніе $\theta_t(p)$. 8
0,05	— 46,95	— 5,05	— 41,16	— 37,56	— 40,3	— 48,15	+ 0,06	— 0,38
0,1	— 6,56	+ 5,78	— 5,67	— 8,31	— 6,7	— 1,82	— 0,12	— 0,07
0,15	+ 30,20	+ 24,15	+ 38,71	+ 35,67	+ 32,8	+ 37,86	— 0,42	+ 0,21
0,2	+ 71,38	+ 57,75	+ 69,88	+ 61,90	+ 66,4	+ 70,02	+ 0,05	+ 0,44
0,25	+110,56	92,80	86,53	84,27	96,6	94,36	0,98	0,62
0,3	+132,57	129,33	100,39	103,64	117,8	111,10	1,31	0,76
0,35	131,91	124,48	113,91	108,40	120,1	120,87	0,76	0,86
0,4	135,50	126,17	140,67	111,78	124,6	124,60	0,67	0,92
0,45	133,42	126,22	118,00	110,11	121,8	123,49	0,71	0,93
0,5	128,00	117,60	113,00	110,48	118,9	118 9	»	0,89
0,55	120,56	112,98	105,42	99,58	110,0	112,23	0,62	0,82
0,6	117,25	109,68	99,75	93,10	105,1	104,88	0,82	0,70
0,65	110,11	104,97	97,51	90,14	100,2	98,15	0,74	0,53
0,7	101,03	96,37	92,53	90,17	95,5	93,15	0,25	0,32
0,75	98,84	97,08	93,20	88,68	93,9	90,71	0,46	0,07
0,8	93,55	96,00	85,75	92,85	93,0	91,30	+ 0,14	— 0,22
0,85	86,93	90,27	87,60	94,27	90,4	94,95	— 0,39	— 0,57
0,9	73,10	80,90	120,10	110,20	92,5	101,15	— 1,70	— 0,95
0,95.	79,20	101,80	106,40	122,40	101,1	118,78	— 1,71	— 1,38.

Сличая значенія $\psi(p,t)$ по горизонтальнымъ и вертикальнымъ строкамъ, замѣчаемъ, что и эта функція зависитъ отъ p и отъ t, но въ предѣлѣ погрѣшности опыта, можно допустить, какъ показала проба, что:

$$\psi(p,t) = \theta_{15}(p) + (15 - t)\,\theta_t(p) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{XXXIX;}$$

а потому, при t = 15,

$$\psi(p,t) = \theta_{15}(p).$$

Чтобы найти среднее значеніе $\theta_{15}(p)$, я поступилъ такъ: сложилъ данныя изъ опыта значенія $\psi(p, t)$ и раздѣлилъ на 4, что и будетъ справедливо, если уравненіе XXIX справедливо; потому что 15° лежитъ какъ разъ въ срединѣ между данными значеніями $\psi(p, t)$. Но такъ какъ значенія $\psi(p, t)$ заключаютъ въ себѣ неодинаковую погрѣшность, то этотъ способъ должно было немного измѣнить, соображаясь съ *вѣсомъ* разныхъ значеній $\psi(p, t)$. Предположимъ, что въ данныхъ S_t заключается погрѣшность Δ, тогда въ значеніяхъ $\psi(p, t)$ будетъ заключаться погрѣшность

$$\frac{\Delta}{(15 - t)\,p\,(1 - p)}.$$

Слѣдовательно, значенія $\psi(p, t)$ для 0° и 30° будутъ заключать въ три раза меньшую погрѣшность, чѣмъ значенія для 10° и 20°, а потому *вѣсъ чиселъ* данныхъ въ столбцахъ 1 и 4-мъ въ девять разъ болѣе, чѣмъ въ столбцахъ 2 и 3-мъ. По этому соображенію, для нахожденія опытнаго значенія $\theta_{15}(p)$, я бралъ среднее слѣдующимъ образомъ: 9 разъ взятыя значенія 1-го столбца, сложены со значеніями 2-го и 3-го столбцовъ и съ 9-ти кратнымъ значеніемъ 4-го столбца. Полученная сумма была раздѣлена на 20, что и дало значенія $\theta_{15}(p)$. Значенія, полученныя такимъ образомъ для $\theta_{15}(p)$ приведены въ таблицѣ въ 5-мъ столбцѣ. Они интерполированы относительно p по способу наименьшихъ квадратовъ пріемомъ Чебышева, принявъ величину для p = 0,5 за несомнѣнную [1]), что и дало значенія:

$$\theta_{15}(p) = 118,9 - 5,87\,x - 1,037\,x^2 + 0,2381\,x^3 - 0,00070\,x^4 - 0,000716\,x^5 \quad . \; . \; . \quad \text{XL,}$$

гдѣ x = 20p − 10, какъ въ прошломъ интерполированіи. Между формой кривой $\theta_{15}(p)$ и $F_0(S,p)$ (стр. 112) замѣчается большое сходство, что вѣроятно зависитъ отъ сущности явленія. Изъ XL находимъ, подставляя вмѣсто x его значеніе:

$$\theta_{15}(p) = -99,6 + 1066,3\,p - 577,3\,p^2 - 3596,6\,p^3 + 5613,8\,p^4 - 2290,6\,p^5 \quad . \; . \quad \text{XLI.}$$

Этой формулѣ соотвѣтствуютъ значенія $\theta_{15}(p)$, приведенныя въ таблицѣ въ 6-мъ столбцѣ.

Когда они стали извѣстны, то очевидно (по формулѣ XXXIX) что

$$\theta_t(p) = \frac{\psi(p,t) - \theta_{15}(p)}{15 - t}.$$

Вычисляю изъ данныхъ таблицы эти величины и привожу средніе изъ нихъ въ предпослѣднемъ столбцѣ предшествующей таблицы. Среднія величины найдены сообразно съ вѣсомъ данныхъ, подобно тому, какъ

---

[1]) Причины, заставившія меня принять значеніе $\theta_{15}(p)$, при p = 0,5 за несомнѣнное, тѣ же что и для интерполированія описаннаго на стр. 109. Сходство функцій особенно побудило къ тому. Всѣ пріемы были употреблены тѣ же, какъ для интерполированія $F_0(S,p)$ Чтобы пользоваться значеніями (0,2) (0,4) . . . . (2,2), (0,4) . . . . , которыя были приведены на стр. 112, я перенесъ начало координатъ въ 0,5, принялъ x = 20 p − 10, отыскать значенія $\theta_{15}(p)$ при p = 0 и при p = 1 (а именно, при p = 0, = − 100, при p = 1 = + 120) и интерполируя нашелъ, что

$$u = -117,38 - 20,740\,x + 4,7612\,x^2 - 0,01406\,x^3 - 0,014316\,x^4.$$

Такъ-какъ

$$u = \frac{\theta_{15}(p) - 118,9}{p - 0,5}.$$

$$\text{то } \theta_{15}(p) = 118,9 - 1,037\,x^2 - 0,00070\,x^4 + x\,(-5,87 + 0,2381\,x^2 - 0,000716\,x^4).$$

По этой-то формулѣ (равнозначащей съ формулою XL) и отысканы значенія $\theta_{15}(p)$, приведенныя въ таблицѣ въ 6-й графѣ. Для описываемаго интерполированія значенія вспомогательныхъ чиселъ, кромѣ приведенныхъ на стр. 112 и 113, суть:

$\Sigma u_i = +593,$ $\qquad K_0 = +29,65$

$\Sigma u_i x_i = -16682$ $\qquad K_1 = -21,665$

$\Sigma u_i x_i^2 = +94194$ $\qquad K_2 = +3,3949$

$\Sigma u_i x_i^3 = -1106438$ $\qquad K_3 = -0,01406$

$\Sigma u_i x_i^4 = +8088954.$ $\qquad K_4 = -0,014316.$

найдены числа 5-го столбца. Эти значенія интерполированы по p (подобно двумъ предшествующимъ интерполированіямъ) и дали выраженіе:

$$\theta_{t}(p) = -0{,}74 + 7{,}67\,p - 8{,}77p^{2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XLII.}$$

По этой формулѣ вычислены для данныхъ p значенія $\theta_{t}(p)$, приведенныя въ 8-мъ столбцѣ предшествующей таблицы. Несомнѣнно, что это послѣднее вычисленіе проведено недостаточно далеко.

Чтобы видѣть, на сколько удовлетворяетъ приведенный способъ интерполированія даннымъ опыта, вычисляю по формуламъ XXXVI и XXXIX удѣльные вѣса, подставивъ найденныя значенія функцій.

Процентъ безв. спирта по вѣсу.	Вычисленные удѣльные вѣса.			
	При 0°.	При 10°.	При 20°.	При 30°.
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096.

Средняя погрѣшность равна 8,4, но для 30% (при 0°), для 40% (при 20°) и для 90% (при 0°) замѣтна значительная разность, показывающая недостаточность формулъ, употребленныхъ нами. Когда буду имѣть время, постараюсь отыскать выраженіе на столько же удовлетворяющее факту, какъ и XXXV.

И такъ формула, соотвѣтствующая XXXVI, и съ нѣкоторою точностію выражающая измѣненіе удѣльнаго вѣса разныхъ смѣсей спирта и воды, въ зависимости отъ содержанія безводнаго спирта (p въ доляхъ единицы) и отъ температуры (t° Ц.,) есть (по формуламъ отъ XXXV до XLII) слѣдующая:

$$\begin{aligned} S_{t} = {} & 99918 - 19020{,}8\,p + 23314{,}6\,p^{2} + 171066{,}4\,p^{3} - 1397990{,}4\,p^{4} + 3650773{,}6\,p^{5} - \\ & - 4509990{,}4\,p^{6} + 2223312\,p^{7} + 621600\,p^{8} - 1126144\,p^{9} + 342528\,p^{10} + \\ & + (15 - t)\Big[4{,}67 + 0{,}7105\,t - 0{,}00376\,t^{2} + p\Big[79{,}20 - 0{,}6767\,t + 0{,}00354\,t^{2} + \\ & + (1 - p)\Big\{-99{,}6 + 1066{,}3\,p - 577{,}3\,p^{2} - 3596{,}6\,p^{3} + 5613{,}8\,p^{4} - 2290{,}6\,p^{5} + \\ & + (15 - t)\left(-0{,}74 + 7{,}67\,p - 8{,}77\,p^{2}\right)\Big\}\Big]\Big]. \end{aligned}$$

Здѣсь S_{t} есть удѣльный вѣсъ при температурѣ t°, Ц., принимая воду при наибольшей ея плотности за 100000.

Эта формула все-таки есть одна изъ простѣйшихъ параболическихъ формулъ, выражающихъ значеніе S_{p} съ точностію доступною опытамъ.

Должно думать, что успѣхи молекулярной механики дадутъ возможность выразить эту зависимость несравненно проще.

Выводы, какіе можно было сдѣлать изъ этой формулы, а также и нахожденіе болѣе точной и простой формулы, оставляю до другаго раза, когда справедливость нѣкоторыхъ замѣченныхъ мною особенностей подтвердится надъ другими растворами, къ изученію которыхъ и полагаю вскорѣ приступить.
